



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Escola Tècnica Superior d'Enginyers  
de Camins, Canals i Ports de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

## TREBALL FI DE CARRERA

### Títol

**Aplicació de la geoquímica isotòpica en la descontaminació  
mitjançant atenuació natural monitoritzada i atenuació  
induïda per hidròlisi alcalina d'un aquífer fracturat  
contaminat per cloroform i tetraclorometà a l'emplaçament  
pilot d'Òdena (Igualada, Barcelona)**

### Autor/a

**Arnau Follia i Jordan**

### Tutor/a

**Albert Soler Gil i Massimo Marchesi**

### Departament

**Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals**

### Intensificació

### Data

**01 de juliol 2011**



## Resum

Els compostos organoclorats com el tetraclorometà (CT) o el cloroform (CF) han estat llargament usats com a solvents en processos industrials i per tant estan present en molts aqüífers contaminants. Les característiques físiques i químiques com la baixa viscositat, la immiscibilitat amb l'aigua o l'alta densitat d'aquests compostos els converteixen en uns contaminants molt difícils de remeiar. Un dels mètodes més usats per tal de descontaminar aqüífers afectats per aquests compostos és l'atenuació natural monitoritzada que consisteix en usar els processos naturals per tal de disminuir la concentració de contaminants. Un dels pocs mètodes que existeixen per demostrar els processos de degradació envers fenòmens conservatius com la dilució o l'adsorció és l'anàlisi isotòpica de compostos específics (CSIA) i consisteix en mesurar els canvis isotòpics dels compostos al degradar-se.

A la primera part de l'estudi s'han caracteritzat els processos de biodegradació dels compostos clorats del metà, CT, CF i diclorometà (DCM) a la zona d'estudi (un aqüífer situat a les proximitats del poble d'Òdena) basant-se en els canvis de composició isotòpica del carboni. S'ha demostrat que hi ha processos de degradació al llarg del plomall que engloba els piezòmetres S3-S6-S10 i al piezòmetre S7. També s'ha pogut demostrar que hi ha tènues processos de biodegradació al plomall que engloba els piezòmetres S7/S1-S4-S5. L'aplicació de la CSIA també ha permès diferenciar dos plomalls diferents a l'aqüífer, permetent una millor caracterització de l'emplaçament.

A la segona part s'ha avaluat la eficàcia d'uns altres processos de sanejament: la degradació abiòtica activada per pH alcalí. A l'any 2006, com a part de les actuacions per tal de remeiar la zona es van construir dos rases d'intercepció d'aigües contaminades. Aquestes rases es caracteritzen per haver estat reomplertes amb runa provinent de la construcció, que eleva molt el pH i s'esperava obtenir els processos de degradació abiòtics per hidròlisi alcalina així com les reaccions de degradació. Per tal de comprendre aquests processos es van fer dos experiments que van demostrar que és possible degradar abiòticament el PCE, TCE i el CF entre d'altres en un ambient semblant al de les rases, i que un dels factors que més influencien l'eficàcia de la degradació és el pH. Posteriorment, es va fer una campanya de mostrejos periòdics de les rases, demostrant que les rases tenen un funcionament semblant a unes barreres reactives encara que només s'ha pogut evidenciar les degradacions del CF i el CT.

L'aplicació de la CSIA ha estat fonamental de cara a identificar tan els processos d'atenuació natural de l'aqüífer com els processos de degradació abiòtica a les rases d'intercepció.

## Abstract

Carbon tetrachloride (CT) and chloroform (CF) have been used as a solvent in industrial processes and therefore, they are found in many polluted aquifers. The physical and chemical properties like the low viscosity, the immiscibility in water or the high density of these compounds turn them into really difficult pollutants to remediate. One of the most used methods to remediate aquifers affected by these compounds is the natural monitored attenuation that consists in using the natural processes in order to decrease the pollutants concentration. An innovative technique to demonstrate biodegradation processes is the Compounds Specific Isotopes Analysis (CSIA). The rationale for using isotopic composition is that it is influenced only by degradative processes and not by transport processes.

In the first section of this study the biodegradation processes has been characterized for the chlorinated methane compounds CT, CF and dichloromethane (DCM) in the study area (an aquifer located near the Òdena) by the analysis of Carbon isotopical composition changes. It has been demonstrated that there are degradation processes in the plume that includes the multilevels S3-S6-S10 and in the multilevel S7. It has been also demonstrated that there are faint biodegradation processes in the plume that embraces the multilevels S7/S1-S4-S5. The CSIA's application has allowed to differentiate between two different multilevels in the aquifer as well as a better characterization of the area.

Second part investigate the efficacy of abiotic remediation processes induced by alkaline pH. In 2006 two reactive permeable reactive barriers using recycled construction waste were installed, to intercept percolation contaminated waters. The barriers were made using mostly recycled concrete that induced very high pH and consequently hydrolysis processes. To characterize these processes laboratory experiments were run and demonstrate the potential for PCE, TCE, and CF and CT to be degraded by these processes. Finally a monitoring for the two barriers demonstrate that also in the field study the hydrolysis was degrading the contaminants, at least CF and CT.

The application of CSIA was fundamental to demonstrate the occurrence of both degradation processes: the biodegradation processes in the aquifer, and the abiotic hydrolysis in the reactive permeable barriers.

## Índex

1	Introducció i antecedents	4
2	Objectius	6
3	Contaminació per organoclorats i processos d'atenuació.	7
3.1	Contaminació per organoclorats	7
3.2	Atenuació natural monitoritzada i processos d'atenuació biòtica.	8
3.3	Processos abiòtics de degradació	13
4	Anàlisi Isotòpic de Compostos Específics (CSIA)	16
4.1	Aplicació de la CSIA en compostos organoclorats	16
4.2	Notació i fraccionament isotòpic	17
5	Zona d'estudi	21
5.1	Característiques generals	21
5.2	Característiques específiques de l'aqüífer	22
5.3	Característiques específiques de les rases d'intercepció de la recarrega.	27
6	Metodologia	29
6.1	Mostreig	29
6.2	Anàlisi	31
6.3	Experiments amb pH elevats	39
7	Resultats i discussió	43
7.1	Aqüífer	43
7.2	Rases	52
8	Conclusions	68
9	Referències	70
10	Índex de figures	75
11	Annexos	77

## 1 Introducció i antecedents

La zona d'estudi es troba situada a prop del poble d'Òdena (comarca de l'Anoia, Catalunya), on una fàbrica (HIGHTEX, en funcionament des de finals dels anys setanta fins al 1985) va contaminar el sòl i les aigües de l'aqüífer a causa d'un sistema inadequat de tractament i emmagatzematge dels residus.

La contaminació és majoritàriament per compostos organoclorats, com el tricloroetilè (TCE), el cloroform (CF) i en menors concentracions d'altres contaminants orgànics (com el benzè, el metoxibenzè o l'anisol, entre altres). Quasi tots aquests compostos es caracteritzen per tenir una solubilitat molt baixa en aigua i una afinitat elevada amb la matriu que, juntament amb l'elevada toxicitat, fa que els episodis de contaminació siguin perillosos i molt difícils de remeiar (ITRC, 2003). La majoria d'aquests compostos, al ser més densos que l'aigua (DNAPLs de l'anglès Dense Nonaqueous Phase Liquid) quan es presenten com a fase pura (no dissolta), tenen la tendència a migrar per l'aqüífer cap a les zones de menor permeabilitat i major profunditat, fins i tot en sentit contrari al flux, arribant a quedar atrapats. Aquest fet junt amb la seva baixa solubilitat en aigua fa que esdevinguin focus de contaminació potencials durant molts anys.

Com a conseqüència d'aquestes característiques, la descontaminació d'un aqüífer o d'un sòl contaminat per aquests compostos sempre resulta costosa i difícil. En el cas d'aqüífers en medi rocós fracturat, a més, les característiques geològiques i hidrogeològiques compliquen molt els processos de caracterització i descontaminació, elevant els costos i la incertesa en els resultats finals.

L'any 2004, l'Agència de Residus de Catalunya (ARC) va contractar l'empresa Tècniques de Protecció Ambiental S.A. (TPA) per tal de fer una caracterització d'aquest emplaçament contaminat i implementar una sèrie d'actuacions, com la extracció d'una part del sòl contaminat i la instal·lació de rases d'intersecció, per evitar que les aigües superficials que es van contaminant a mesura que percolen a través de la Zona No Saturada (ZNS) recarreguin l'aqüífer. Alhora, l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) també va sol·licitar els serveis al grup d'investigació Mineralogia aplicada i Medi Ambient (MaiMA) per tal de realitzar una caracterització de la contaminació de l'aqüífer (Palau, 2008) i dels processos d'atenuació natural que s'hi estaven donant, específicament pels compostos etilenclorats (Marchesi, 2010).

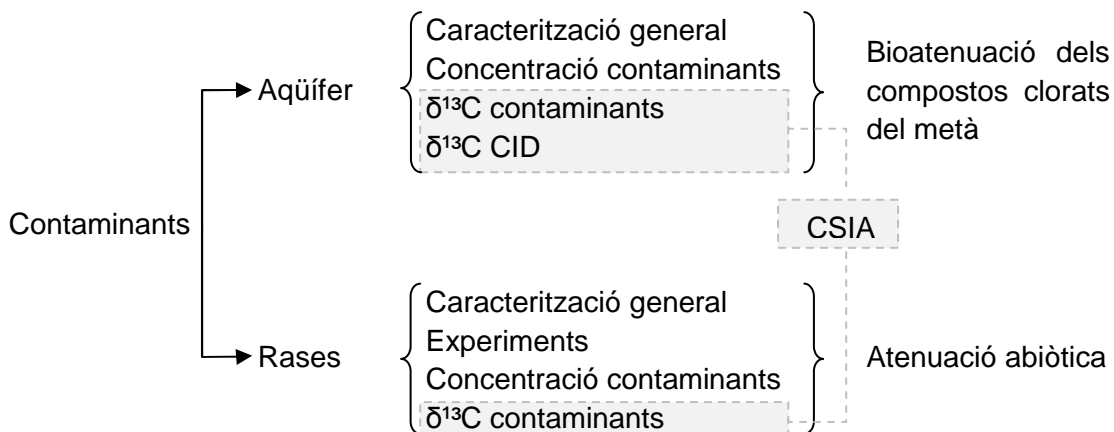
El present treball pretén ampliar els estudis previs, tant de caracterització de la contaminació i dels processos d'atenuació natural, a altres composts també presents en concentracions de fins a 50 mg/L: els clorometans (tetraclorometà (CT), cloroform (CF) i diclorometà (DCM)). D'altra banda, aquest treball, també pretén estudiar la eficàcia de les rases d'intercepció com a mètode de remei passiu, ja que és un procés poc conegut i potencialment eficaç, i sobretot, pel seu caràcter sostenible ja que reutilitza residus urbans inerts i redueix sensiblement el consum energètic necessari de tractament de les aigües.

## 2 Objectius

La zona d'estudi ha estat àmpliament estudiada per Palau (2008) i Marchesi (2010) pel que fa a alguns contaminants detectats, especialment pel percloroetilè (PCE) i el tricloroetilè (TCE), no obstant encara no s'ha caracteritzat la distribució ni els processos de degradació dels compostos clorats del metà, presents en concentracions elevades. S'ha de remarcar que tot i que hi ha bastanta literatura respecte l'aplicació de l'anàlisi isotòpic de compostos específics (de l'anglès Compound Specific Isotope Analysis, CSIA) pels processos de degradació del tetraclorometà (CT), del cloroform (CF) i del diclorometà (DCM) en estudis de laboratori, pràcticament no hi ha cap aplicació a escala de camp. Per tant, el primer objectiu d'aquest treball és caracteritzar la distribució i els processos de degradació biològics d'aquests compostos usant la tècnica CSIA a les aigües de l'emplaçament d'Òdena.

El segon propòsit ha estat l'estudi de l'eficàcia de les rases d'intersecció d'aigües superficials que es contaminen a mesura que percolen a través de la ZNS, de degradar abiòticament el PCE, TCE, CT i CF causa pels pH alcalins.

Per tal d'acomplir aquests objectius s'han analitzat diferents paràmetres: les concentracions de contaminants, les composicions isotòpiques del carboni d'aquests contaminants i del carboni inorgànic dissolt les condicions geoquímiques tot i que la tècnica principal que s'ha aplicat és la CSIA.



**Figura 1.** Esquema de l'estructura aquest estudi.



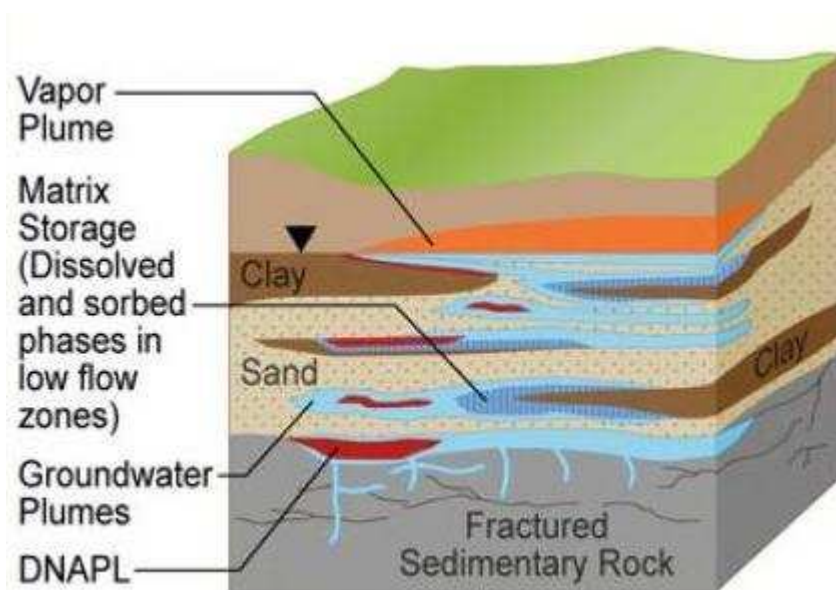
### **3 Contaminació per organoclorats i processos d'atenuació.**

En aquest capítol es presenta la caracterització dels contaminants presents a la zona d'estudi, així com els processos de degradació que tenen lloc, tant biòtics principalment a l'aqüífer com abiòtics majoritàriament a les rases. Caracteritzar aquests processos naturals, és important ja que són mètodes sostenibles, ja que no necessiten un particular esforç econòmic per a la seva realització i manteniment.

#### **3.1 Contaminació per organoclorats**

La contaminació per compostos orgànics d'origen industrial és un problema cada vegada més freqüent. Les seves característiques físic-químiques de baixa solubilitat però alta toxicitat a dosis molt petites, juntament amb la necessitat d'anàlitzes específiques per detectar-los, ha comportat que el nombre d'emplaçaments contaminats per aquests compostos hagi augmentat en els darrers anys. Entre els compostos orgànics més comuns en episodis de contaminació destaquen els dissolvents clorats per ser d'ús industrial comú (U.S. EPA, 1998). Els compostos organoclorats s'usen com a desengrassants i solvents d'extracció per maquinària industrial i militar, refrigerants de baixa temperatura, intermediaris químics i com a netejadors en tintoreria industrials i establiments de neteja en sec (Pankow et al., 1996 i Doherty, 2000).

Molts dels compostos organoclorats corresponen a DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquid) els quals es caracteritzen per ser immiscibles amb l'aigua (baixa solubilitat), presentar una alta densitat, baixa viscositat. (Pankow, et al., 1996 i Wiedemeier et al., 1999). Aquestes propietats donen lloc a que la fase lliure (no dissolta) dels DNAPLs es mou a través de sòl i l'aqüífer fins acumular-se formant llentions en els nivells de baixa permeabilitat de l'aqüífer (figura 2). En aqüífers fracturats els DNAPLs migren preferentment a través de les fractures i de les heterogeneïtats del sòl, quedant-se atrapats als porus de la matriu sòlida (conegut com a saturació residual, ITRC, 2003). Aquests llentions de fase lliure i la fase residual són els responsables de l'aportació constant, per dissolució, d'aquests contaminants a l'aigua subterrània. Aquest alliberament de contaminants segueix, sovint, fins i tot quan la fase dissolta ha estat netejada (per qualsevol tipus de procés químic o biològic), és el que es coneix com a rebot (en anglès, rebound).



**Figura 2.** Model conceptual d'un aqüífer contaminat per DNAPLs (Stroo i Ward, 2010).

### 3.2 Atenuació natural monitoritzada i processos d'atenuació biòtica.

S'entén per Atenuació Natural Monitoritzada (ANM) el seguiment dels processos naturals d'atenuació, monitoritzats, com a eina per reduir la concentració dels contaminants a l'aqüífer, sempre i quan aquesta atenuació es doni en un període de temps raonable. Aquests processos inclouen una varietat de transformacions físiques, químiques i/o biològiques que, en unes determinades condicions, actuen per reduir la massa, toxicitat, mobilitat, volum o concentració dels contaminants al sòl i a l'aigua subterrània. Dins d'aquests processos s'inclou la biodegradació, dispersió, dilució, absorció, adsorció, volatilització i estabilització, transformació o destrucció química o biològica dels contaminants. La seva aplicació és apropiada com a mètode de descontaminació només quan es pot demostrar la capacitat del medi per complir els objectius en un període de temps raonable (U.S. EPA OSWER Directive 9200.4-17, 1997).

Els processos d'atenuació es divideixen en destructius i no destructius. Dels destructius la biodegradació és el mecanisme d'atenuació més important per aquests compostos, no obstant, poden produir-se processos destructius abiòtics. Els processos no destructius inclouen la dilució, la volatilització, la dispersió i sorció (U.S. EPA, 1998). Un cop els plomalls de contaminació es troben en estat estacionari la sorció perd el paper predominant que havia tingut inicialment, i és quan biodegradació, la descàrrega per un flux actiu (advecció, dispersió, i difusió) i la volatilització, comencen a reduir la concentració dels contaminants. El principal avantatge d'aquest mètode, especialment en el cas que es donin processos de biodegradació, és que els contaminants es poden arribar a transformar en productes innocus mediambientalment,

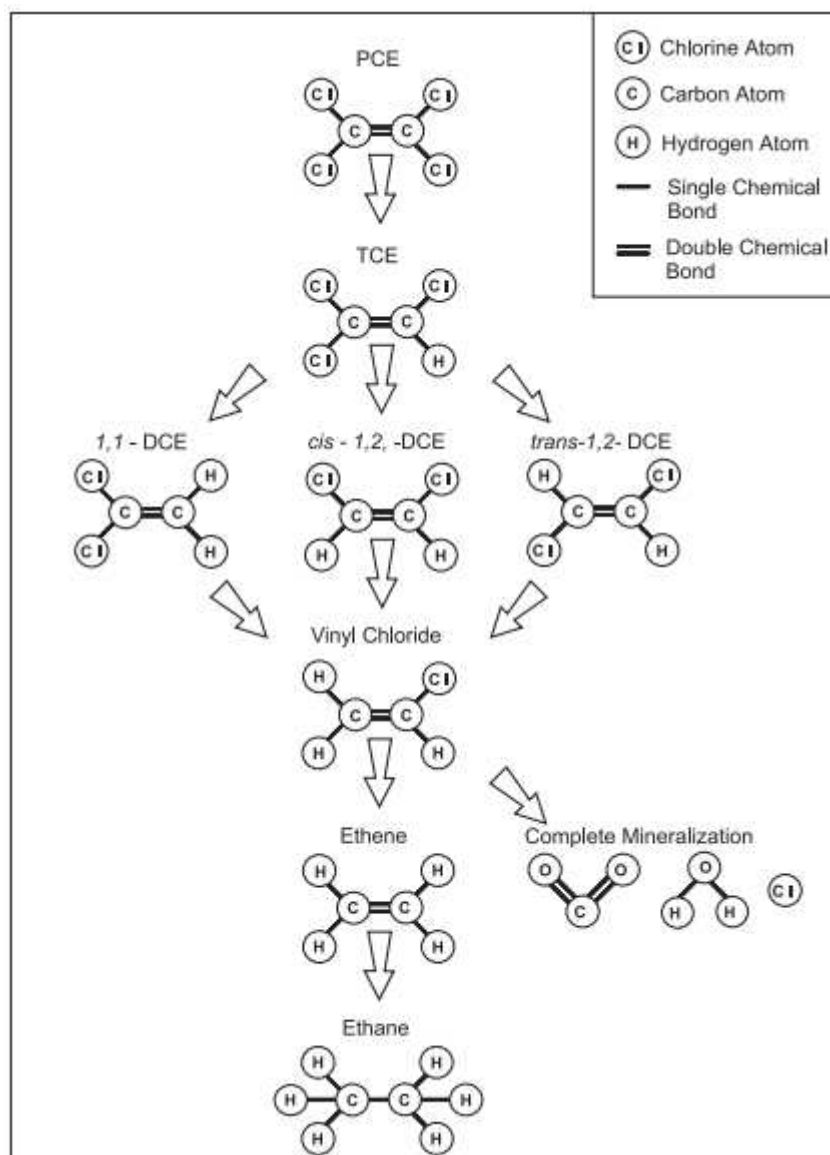
com CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, età i aigua en el cas dels dissolvents clorats. Té l'avantatge de ser un mètode no intrusiu i això comporta un conjunt de millores associades, com poder seguir utilitzant les instal·lacions en el lloc afectat. Econòmicament, també té l'avantatge de que sovint té un baix cost i que es pot usar conjuntament amb altres mètodes de descontaminació. Els principals desavantatges són els llargs períodes de temps necessaris per a la descontaminació, que la caracterització de la zona d'estudi serà més costosa, que és necessària una monitorització de la zona a llarg termini, a més de que s'ha de tenir en compte que poden aparèixer nous contaminants o canvis en les condicions de la zona que mobilitzin contaminants antigament fixats a la matriu de l'aqüífer (U.S. EPA, 1998 i Wiedemeier et al., 1999).

Per utilitzar aquest mètode s'ha de demostrar que els processos, sobretot els de biodegradació, ja s'hi estan donant. Hi ha tres formes de fer-ho.

- Amb dades químiques històriques que permetin demostrar que hi ha disminució de la massa, o de la concentració de contaminants, amb l'aparició de nous compostos característics de la via de degradació.
- Amb dades hidrogeològiques i geoquímiques que indiquin que les condicions físico-químiques són favorables a la degradació.
- O amb dades de camp o d'estudis de microcosmos que demostrin que realment es produeixen alguns processos d'atenuació natural, igual que la seva habilitat de degradar els contaminants. Aquí entra en joc la CSIA (capítol 4), ja que és un dels pocs mètodes que permet diferenciar els processos de degradació dels de la resta amb dades de camp.

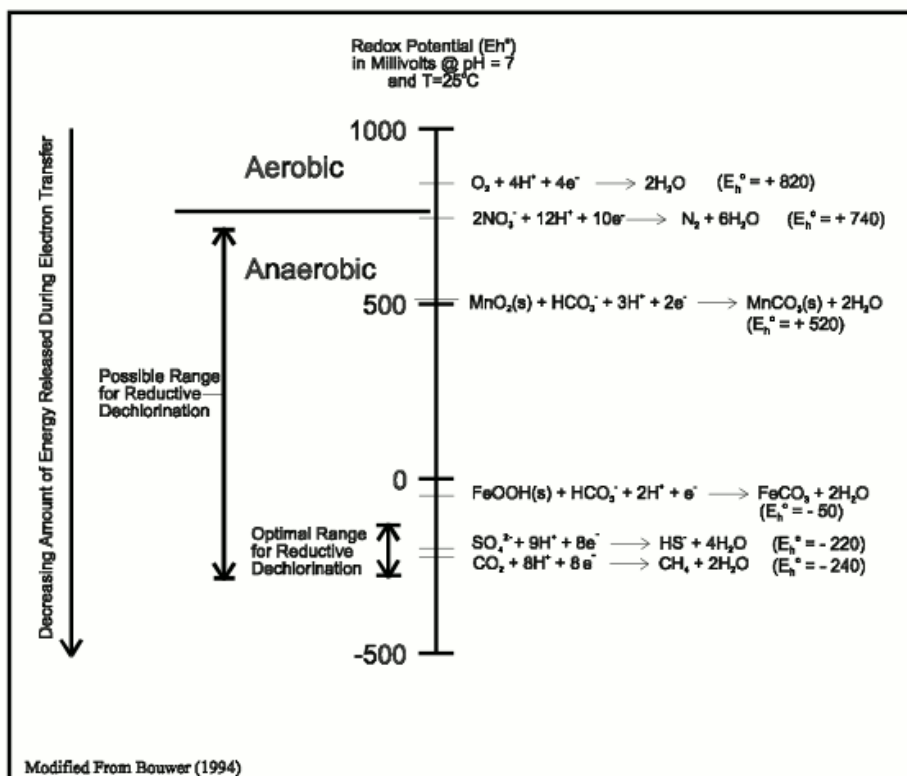
### 3.2.1 Processos de biodegradació

Per biodegradació s'entén la disminució de la massa de contaminant produïda per reaccions biòtiques catalitzades per microorganismes. A la majoria dels casos aquest procés té lloc per tres mecanismes diferents: utilitzant els contaminants com a donadors d'electrons, com acceptadors d'electrons o per processos de cometabolisme. En els dos primers casos, els bacteris utilitzen el contaminant per extreure'n energia, en canvi, en els casos de cometabolisme, l'eliminació del contaminant és un efecte secundari i fortuït del qual el bacteri no n'extreu energia. A la majoria dels llocs, la degradació dels dissolvents clorats es dona principalment per processos on els contaminants actuen com acceptadors d'electrons i el procés està limitat pels donadors d'electrons existents. Durant aquest procés, conegut com halo-respiració, els dissolvents clorats actuen com acceptadors d'electrons, on un àtom de clor és substituït per un d'hidrogen, a la seqüència típica de deshalogenació reductiva pel PCE que es mostra a la figura 3 (U.S. EPA, 1998).



**Figura 3.** Procés de dechloració reductiva dels etilens clorats (U.S. EPA, 1998)

D'altra banda, els processos de biodegradació poden ser molt variats depenent, entre altres coses, dels compostos i de les condicions redox de la zona o dels microorganismes presents al medi. Aquestes es poden dividir, molt breument, entre aeròbiques (on el  $\text{O}_2$  és l'acceptador d'electrons) i anaeròbiques (segons diferents autors es considera que a partir de unes concentracions inferiors a 0,5 mg/L d'oxigen, l'estat es pot considerar suficientment anaeròbic). En condicions anaeròbiques, els acceptadors d'electrons més favorables termodinàmicament són els nitrats, el ferro III, els sulfats i el  $\text{CO}_2$  en aquest ordre (figura 4).

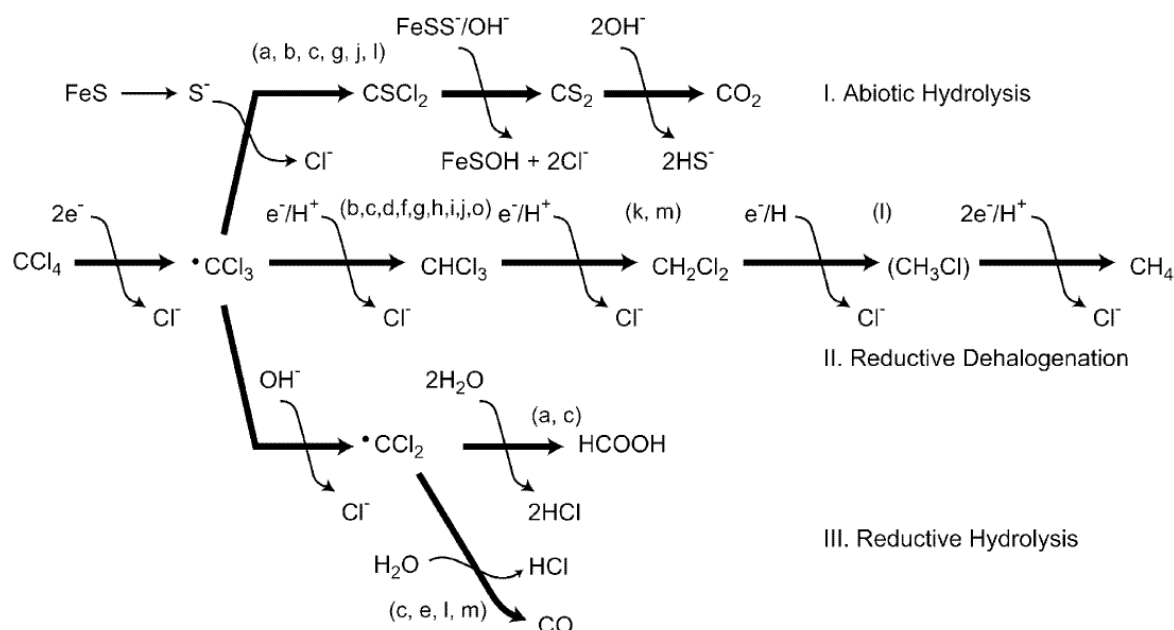


**Figura 4.** Acceptadors d'electrons més favorables en funció de les condicions redox (U.S. EPA, 1998).

Els compostos clorats dels quals es té més informació dels mecanismes de biodegradació són els etenoclorats, per exemple el percloroetilè (PCE), el tricloroetilè (TCE), dels que es coneix, per exemple, la incapacitat de ser utilitzats pels microorganismes aeròbics, fet que permet explicar la persistència d'aquests compostos en aqüífers aeròbics (Chapelle 2001). Perquè es doni la degradació d'aquest tipus de compostos, com TCE i PCE, les comunitats de microorganismes inicialment han de consumir tot l'oxigen, degradant, per exemple, la matèria orgànica de l'aqüífer o contaminants poc o gens halogenats (clorur de vinil (VC), benzè, toluè, etc.). Un cop s'ha exhaurit l'oxigen, els microorganismes anaeròbics passaran a usar diferents compostos com el nitrat, ferro III, sulfat o el  $\text{CO}_2$  –metanogenesis– com a acceptadors d'electrons, (Wiedemeier et al., 1999), o un cop les condicions són suficientment reductores, també poden utilitzar els compostos clorats, mitjançant la dechloració reductiva. S'ha posat de manifest l'eficàcia d'aquests processos a partir d'unes condicions de reducció del nitrat o del ferro III, encara que les condicions més eficients de dechloració reductiva es donen en condicions redox del sulfatoreducció i de metanogènesis (Bouwer, 1994).

En el cas dels compostos halogenats del metà, com el tetraclorometà (CT), el Cloroform (CF) o el diclorometà (DCM) hi ha molt poca informació. Pel CT és sabut que hi ha tres formes principals de degradació: hidròlisi abiòtica, deshalogenació

reductiva i hidròlisi reductiva (Davis et al., 2003). La hidròlisi abiòtica és molt lenta (amb un període de semidesintegració de 40,5 anys (Jeffers et al., 1989)) i es caracteritza per intercanviar un àtom de sofre per un de clor donant com a subproducte disulfur de carboni ( $\text{CS}_2$ ). En presència de minerals com la pirita aquesta velocitat es pot reduir sensiblement. El segon mecanisme, el de deshalogenació reductiva, es pot produir tant abiòticament com biològicament. El procés consisteix a intercanviar un àtom d'hidrogen per un de clor donant com a resultat compostos clorats del metà menys halogenats. Les velocitats de reacció varien molt segons les condicions (presència de ferro, àcid hùmic, goethita, etc.) i el tipus de bacteris encarregades de dur a terme la deshalogenació. Finalment, en la hidròlisi reductiva, el procés consisteix en trencar la molècula de l'aigua i utilitzar l'ió hidròxid per extreure un àtom de clor i finalment obtenir monòxid de carboni ( $\text{CO}$ ). Aquestes reaccions es veuen afectades per la presència d'acetat i l'ús de nitrat o sulfat com acceptadors d'electrons. A banda d'aquests tres camins de degradació n'hi ha d'altres, per exemple, el CT pot ser degradat en absència de donadors d'electrons i actuar per ell mateix com a font d'energia per alguns microbis (figura 5). En tot cas, tots aquests processos es donen per via cometabòlica i no s'ha demostrat cap procés que utilitzi aquets composts per via directa, ni com a substrat com a acceptador d'electrons. Si bé hi ha molta literatura sobre la descontaminació d'aqüífers contaminants per TCE i PCE, la literatura sobre aqüífers contaminats per compostos com CF i CT és molt minsa (Davis et al., 2003) tot i que són compostos molt comuns en aqüífers contaminats per organoclorats (Azadpour-Keeley et al., 1999 i Doherty, 2000), i d'aquí l'interès d'aquest treball.



**Figura 5.** Principals processos de degradació del tetraclorometà (Davis et al., 2003).

### 3.3 Processos abiòtics de degradació

Els mètodes abiòtics de remei d'aqüífers contaminats per DNAPL's són cada cop més nombrosos. Els més utilitats són les barreres reactives permeables i els processos d'oxidació avançada (ISCO de l'anglès In Situ Chemical Oxidation), si bé també n'hi ha d'altres com l'ús de processos tèrmics, l'ús de surfactants i alcohols per estimular la solubilitat, i la injecció de compostos reductors i vitrificadors (U.S. EPA, 1999). La segona part d'aquest treball se centra en l'estudi d'un sistema molt semblant a una barrera reactiva. Consisteix en unes rases de grans dimensions perpendiculars al flux de les aigües que tenen per objectiu interceptar la recàrrega de les aigües que en travessar la ZNS es contaminen en DNAPLs. Aquestes rases estan reomplertes amb runa urbana inert (restes de materials de construcció) que els hi dona alta conductivitat hidràulica i un pH molt elevat com a conseqüència de la presència de formigó - portlandita (capítol 5.3.2). Hi ha diversos estudis que analitzen la potencialitat del formigó per a la degradació de compostos organoclorats en presència de catalitzadors metàl·lics com el ferro II (Jung i Batchelor, 2008), el zinc (Sarathy et al., 2010) o minerals com la goethita (Elsner et al., 2004), magnetita (Danielsen i Hayes 2004) i l'hematites (Zwank et al., 2005). El present treball estudia la viabilitat d'usar residus urbans inerts (runes urbanes) amb portlandita per a la atenuació induïda d'aigües contaminades per DNAPLs amb activador de la hidròlisi alcalina. Per tant, els resultats esperats són interessant tant per a l'ús d'aquest residu sense cap altre tipus de catalitzador com per a ser usat conjuntament amb els catalitzadors anteriorment indicats. Quant a les rases, aquest estudi és innovador perquè només s'utilitza la runa inert urbana com a catalitzador per produir un pH altament alcalí a través de l'equilibri de les aigües amb la portlandita present a la runa. S'ha de considerar l'efecte de revalorització d'aquest residu en el cas de que els resultats trobats siguin satisfactoris.

La degradació dels compostos orgànics es pot donar per una sèrie de reaccions químiques: la hidròlisi, la deshidrohalogenació i reaccions reductives. (US EPA 1998). La hidròlisi es produeix quan un dels àtoms de clor és substituït per un grup OH- a través d'una reacció de substitució (eq. 1); la deshidrohalogenació es produeix quan el compost organoclorat perd un àtom d'hidrogen i un àtom d'algun element halogen i es forma un enllaç doble entre els carbonis (eq. 2 reacció d'eliminació); i les reaccions reductives són totes aquelles que canvien l'estat d'oxidació dels àtoms de carboni (eq. 3).



### 3.3.1 Hidròlisis

Segons Wiedemeier et al., (1999), els processos d'hidròlisis es poden donar en alguns compostos halogenats quan un element halogen es substituït per un grup hidroxil (OH-). Per tant, en aquest procés no hi ha canvi de l'estat d'oxidació perquè tant el clor com el grup hidroxil tenen la mateixa càrrega. Generalment són processos amb una velocitat de reacció molt lenta per la majoria de compostos ja que aquesta és inversament proporcional a la quantitat d'halògens, per tant, la hidròlisis serà major quant menor sigui el número d'àtoms d'halogen (clor, brom o fluor). La hidròlisis està molt influenciada pel pH, sent necessaris pH superiors a 11 per tal que les reaccions tinguin lloc, tot i que la presència de minerals de l'argila poden actuar com a catalitzadors. La hidròlisis de compostos orgànics sol donar com a producte final alcohols i alquens. (U.S. EPA, 1997).

Hi ha força literatura respecte la hidròlisis dels compostos alifàtics clorats, així per exemple, Vogel (1994) calcula les velocitats de semidesintegració dels compostos del metà i l'età-clorats al laboratori. Myamoto i Urano (1996) les millora analitzant també la relació amb els subproductes. Jeffers i Wolfe (1996) refinen les constants de degradació mitjançant hidròlisis dels compostos clorats de l'etilè i l'età i defineixen aquestes constants per diversos compostos fluorats i bromats. Mackenzie et al. (2005) determinen que el carbó activat actua com a catalitzador per la degradació del 1,1,2,2-Tetracloroetà i el TCE en un rang de pH òptim entre 8 i 10.

### 3.3.2 Deshidrohalogenació

La deshidrohalogenació és una reacció que té lloc en dos etapes: a la primera s'extreu l'element halogen de l'alcà i a la segona s'extreu un àtom d'hidrogen formant un pont doble entre els carbonis donant lloc a un alquè. No hi ha canvis en l'estat d'oxidació perquè l'estat d'oxidació més baix obtingut a l'extreure l'halogen queda compensat per la pèrdua de l'àtom d'hidrogen. Al contrari de la hidròlisis, l'increment de la quantitat d'halògens a la molècula incrementarà la deshidrohalogenació (U.S. EPA, 1997).

### 3.3.3 Reducció abiòtica

S'entén per reducció abiòtica quan els àtoms de carboni dels compostos organoclorats redueixen el seu estat d'oxidació sense la intervenció de cap organisme. Aquest procés es dona pel canvi d'un àtom de clor per un d'hidrogen (hidrogenòlisi) o per l'extracció de dos àtoms i la creació d'un pont doble entre els carbonis (dihaloeliminació). Hi ha diversos compostos que poden reduir els compostos alifàtics clorats actuant com a donadors d'electrons, per exemple: sulfurs (pirita), polisulfurs, persulfat, i ió ferro (Hwang i Batchelor, 2000).



Diferents treballs estudien l'ús del ciment pòrtland per obtenir un pH alcalí elevat que permeti l'actuació de diferents catalitzadors. Hwang i Batchelor (2002) analitzen la degradació dels clorometans en presència de barreja de ciments que contenen Fe II, demostrant la necessitat d'un pH molt elevat per permetre aquestes reaccions a les condicions descrites. El mateix autor 2005 realitza el mateix l'experiment però aquest cop per als compostos clorats de l'etilè (Hwang et al., 2005). Ko i Batchelor (2007) determinen que els elements més importants per la degradació del PCE són el Fe II i el Fe III presents a les partícules hexagonals associades a les fases AFm (de l'anglès aluminat-ferrite-mono phases).

## 4 Anàlisi Isotòpic de Compostos Específics (CSIA)

### 4.1 Aplicació de la CSIA en compostos organoclorats

L'anàlisi de compostos específics (CSIA de l'anglès Compound Stable Isotope Analysis) permet determinar la composició isotòpica de l'element escollit d'un o varis compostos d'una mateixa mostra. Un dels principals avantatges d'aquesta tècnica és que dona la composició isotòpica d'un element (C, Cl, H) de cada compost enlloc de donar la composició isotòpica del total de tots els compostos, la qual seria funció de les concentracions respectives de cada compost i per tant poc útil. La principal aplicació d'aquesta tècnica és determinar quins compostos s'estan degradant i quantificar la biodegradació. Els processos de degradació biològics i abiòtics solen produir fraccionament isotòpic perquè els enllaços covalents dels isòtops pesants ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ , D) són més forts que els dels isòtops lleugers del mateix element ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ , H), i per tant la velocitat de la reacció és molt més ràpida per a l'isòtop lleuger ja que es necessita menys energia per trencar l'enllaç que per a l'isòtop pesant del mateix element. Per tant, en aquestes reaccions tindrà lloc un fraccionament isotòpic que comportarà que els isòtops lleugers estiguin més concentrats en els productes de la reacció, i els isòtops pesats es concentrin més en els reactants de la reacció. Conseqüentment, el compost producte de la degradació tindrà en tot moment una composició isotòpica empobrida en l'isòtop pesant ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ , D) en comparació al reactant (Clark i Fritz, 1997). En el cas d'una transformació total d'un compost en un altre òbviament la composició isotòpica del producte serà idèntica a la que tenia el reactant inicial.

Les principals aplicacions de la CSIA són com a traçador d'origen i traçador de processos. En la primera el que es tracta és localitzar i diferenciar la font, o les fonts, de contaminació ja que compostos idèntics poden presentar una composició isotòpica diferent (és el que es coneix en anglès com fingerprinting). L'ús com a traçadors de processos fa referència a la seva utilitat en identificar i quantificar els processos i reaccions que estan transformant o han transformat els contaminants (Clark i Fritz, 1997).

#### 4.1.1 Aplicació de la CSIA per discriminar fonts de contaminació (fingerprinting).

Conèixer l'origen de les fonts de contaminació és important tant des d'un punt de vista legal de responsabilitat civil com per una millor caracterització de l'emplaçament. Per tal de diferenciar les diferents fonts és necessari que aquestes tinguin empremtes isotòpiques diferents (Palau, 2008). També s'ha de tenir en compte que els processos de degradació biològics i abiòtics comportaran canvis en la composició isotòpica dels compostos degut al fraccionament isotòpic, però teòricament es pot calcular el valor

isotòpic inicial mitjançant un balanç isotòpic (Hunkeler et al., 1999), tot i que a vegades és impossible donada la quantitat de processos que tenen lloc a l'aqüífer.

#### **4.1.2 Aplicació de la CSIA per conèixer els processos**

La tècnica del CSIA permet caracteritzar i quantificar els processos de degradació que tenen lloc en un emplaçament ja que la majoria d'aquests processos produeixen un fraccionament isotòpic que és diferent en funció del compost i del procés. Una de les característiques més destacables és que permet diferenciar la reducció de concentració dels contaminants a causa de processos físics que no comporten una disminució de la massa del contaminant d'aquells processos químics, com degradació tant biòtica com abiòtica, que impliquen una disminució de la massa del contaminant. Així, processos físics com la dilució, la dispersió per transport i els processos de sorció que no produeixen fraccionament isotòpic no implicaran cap canvi en la composició isotòpica dels contaminants. Mentre que els processos de degradació de contaminants, tant abiòtics com biòtics, comportaran un canvi en la composició isotòpica dels contaminants, i conegut el factor de fraccionament isotòpic es podrà conèixer la massa destruïda de contaminant. Actualment, aquesta és l'única manera clara d'evidenciar degradació bacteriana.

Els fraccionaments isotòpics més estudiats són els deguts a la degradació dels compostos clorats de l'etilè PCE, TCE, cis-DCE i VC en diferents condicions (Meckenstock et al., 2004, Hunkeler et al., 2002, 2004, Sherwood Lollar et al., 2001). Hi ha autors que han analitzat el fraccionament d'altres compostos en processos de degradació com la degradació del DCM per bacteries aeròbiques (Heraty et al., 1999 i Nikolausz et al., 2006) o del CM (Miller et al., 2004). També hi ha estudis sobre el fraccionament isotòpic existent en processos de degradació abiòtica, sobretot relacionat amb processos de reducció, com per exemple la degradació del TCE catalitzada per ferro zerovalent (Elsner et al., 2008), pal·ladi (Bill et al., 2001) o per minerals que contenen ferro II (Liang et al., 2009). També hi ha diversos treballs sobre la degradació dels metans clorats per minerals com la magnetita (Danielsen i Hayes 2004), l'hematites (Elsner et al., 2004) o per altres minerals (mackinawita, lepidocrocita i siderita) (Zwank et al., 2005). Malgrat tots aquests estudis a dia d'avui encara no existeix bibliografia sobre el fraccionament isotòpic relacionat amb els processos de degradació abiòtica en presència de pHs molt alcalins.

#### **4.2 Notació i fraccionament isotòpic**

La composició isotòpica d'un determinat compost s'indica en comparació amb un estàndard internacional, en el cas del carboni es fa respecte al estàndard Viena Peedee Belemnite (V-PDB) i es presenten els resultats com una desviació de l'estàndard ( $\delta^{13}\text{C}$ ) en tant per mil (eq.4).

$$\delta^{13}C(\text{‰}) = \frac{R_s}{R_{std} - 1} 1000 \quad \text{Eq. 4}$$

On  $R_s$  és la relació isotòpica de la mostra ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) i  $R_{std}$  és aquesta mateixa relació a l'estàndard internacional.

Els processos de degradació biològica i abiòtica sovint es poden descriure quantitativament amb l'equació de Rayleigh (eq. 5). El valor  $\alpha$ , també conegut com a factor de fraccionament, descriu la variació de la composició isotòpica en funció de la variació de les concentracions del compost que s'està degradant i el que s'està formant.  $R_t$  i  $R_0$  són les relacions isotòpiques en el temps  $t$  de mostreig i en el temps 0, corresponent a la relació isotòpica inicial i final. Per últim,  $f$  és la relació de concentracions inicial i al cap del temps  $t$  ( $C/C_0$ ).

$$R_t = R_0 f^{\alpha-1} \quad \text{Eq. 5}$$

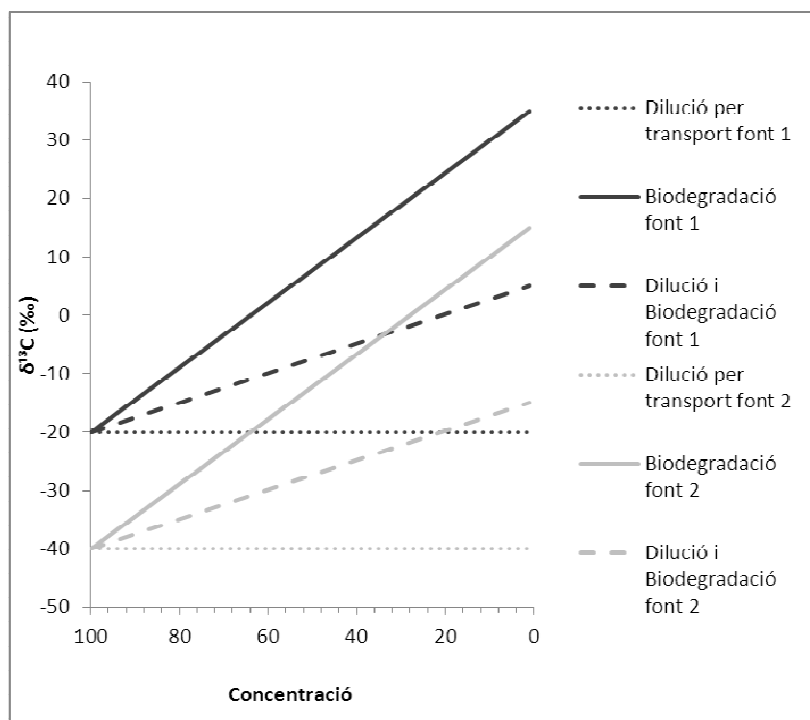
El valor  $\alpha$  es pot calcular a través de l'equació 6, tot i que una aproximació molt usada és el factor d'enriquiment isotòpic (eq. 7).

$$\alpha = \frac{R_0}{R_t} = \frac{1000 + \delta^{13}C_t}{1000 + \delta^{13}C_0} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\varepsilon = (\alpha - 1)1000 \quad \text{Eq. 7}$$

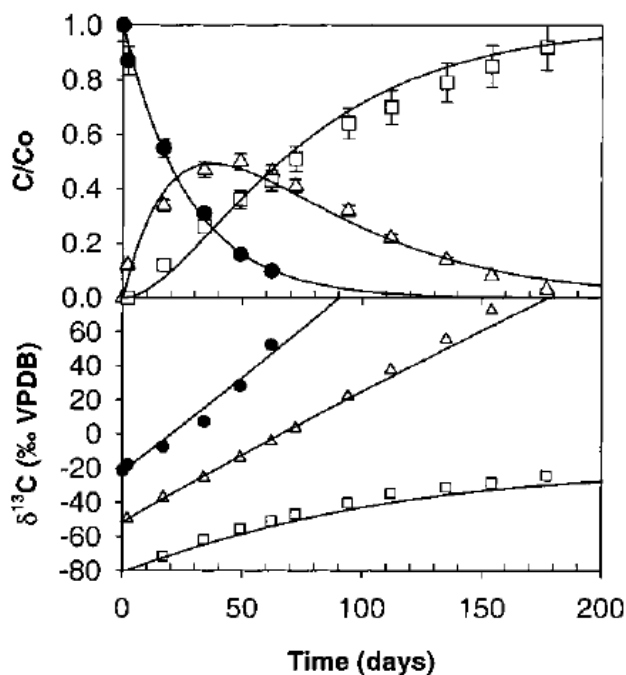
Els resultats són fàcilment interpretables aplicant l'equació 5. En cas de conèixer el factor d'enriquiment isotòpic, les composicions isotòpiques inicials dels contaminants i el temps passat es pot calcular la degradació que s'ha donat. Tal i com ja s'ha comentat, el principal avantatge és que els isòtops permeten quantificar els processos destructius com la biodegradació o la degradació abiòtica exclouent els processos de dilució deguts al transport ja que aquests processos no produeixen fraccionament isotòpic (Clark i Fritz, 1997).

Els resultats de camp es poden interpretar mitjançant gràfiques de concentració versus  $\delta^{13}\text{C}$ , ja que aquestes permeten veure més clarament si hi ha processos de barreja entre diferents fonts, processos de degradació, només dilució, o una combinació d'aquests processos. A la figura 6, es representa el resultat de la interacció entre dos fonts de contaminant i els diferents processos possibles. Cal destacar que com més fonts diferents hi hagi, més difícil es la interpretació, fins al punt que si hi ha varies fonts es fa difícil determinar si el contaminant prové de la font 1 sense degradació o prové de la font 2 amb processos de degradació i dilució.



**Figura 6.** Model conceptual de fraccionament isotòpic pels processos de dilució, biodegradació i una conjunció dels dos per diferents fonts de contaminants. Modificat de (MaiMa, 2010)

La composició isotòpica pot donar més informació, com per exemple indicar si un compost que potencialment pot provenir de la degradació d'un altre compost que es troba a l'aqüífer realment prové de la degradació d'aquest segon o es tracta d'un contaminant original. A la figura 7, es mostra la variabilitat isotòpica a causa de la degradació seqüencial del PCE al llarg de tota la degradació reductiva. Els compostos tenen sempre una relació determinada pels factors d'enriquiment. En aquesta figura, es pot veure com els productes de degradació sempre tenen una composició empobrida en l'isòtop pesant. Aquesta característica pot ajudar a la comprensió de les dinàmiques de degradació d'emplaçaments complexes, com l'estudiat en aquest treball.



**Figura 7.** Evolució de les concentracions i del  $\delta^{13}\text{C}$  per la degradació seqüencial del DCE, els punts representen el DCE, els triangles el VC i els quadrats l'etilè (Hunkeler et al., 2002).

La degradació dels DNAPL's pot arribar a generar  $\text{CO}_2$ , que s'equilibrarà amb el Carboni Inorgànic Dissolt (CID) de les aigües. La composició isotòpica del  $\text{CO}_2$  procedent de la degradació dels DNAPLs serà molt més empobrida que la dels compostos inorgànics presents a les aigües de forma natural. El CID de les aigües subterrànies prové de l'aire, les roques carbonatades, dels sòls húmics i de la respiració bacteriana i de les arrels de les plantes. En general el CID present a les aigües té una  $\delta^{13}\text{C}$  compresa entre -24‰ i -14‰ en funció del pH (Clark i Fritz, 1997). En canvi, les aportacions de C provinents de la degradació de compostos organoclorats, que tenen una composició isotòpica original molt més lleugera, comparada amb aquests valors, poden donar valors generalment més lleugers en  $\delta^{13}\text{C}$  permetent diferenciar l'origen del CID de les aigües.

## **5 Zona d'estudi**

### **5.1 Característiques generals**

#### **5.1.1 Situació geogràfica i antecedents històrics**

La zona d'estudi està situada al terme municipal d'Òdena, comarca de l'Anoia. Es tracta dels terrenys de la fàbrica HIGHTEX que estava situada a les coordenades UTM 31: X: 388.187 i Y: 4.607.926.

L'empresa es dedicava a la fabricació de productes fitosanitaris i a la comercialització de productes químics en general. L'activitat de l'empresa HIGHTEX va començar a finals dels anys 70 fins al 1985, quan va ser tancada per ordre judicial per incompliment de les lleis mediambientals. El mal tractament d'aigües ha afectat al sòl i l'aqüífer local fins al punt que actualment hi han pous propers que tenen restriccions d'ús.

Segons la interpretació de les fotos aèries, HIGTEX inicialment no tenia cap sistema de tractament d'aigües ni de residus. Només al cap d'un temps van construir una cisterna subterrània d'infiltració a l'aqüífer i més tard, una bassa oberta de volatilització. Aquesta bassa estava connectada a la fàbrica amb una rasa excavada directament al sòl (Espinola i Ben, 2007).

Al 2004, s'iniciaren les feines de mostreig i gestió de contaminants arribant a la conclusió de que els focus de contaminació eren principalment la cisterna d'infiltració, la bassa excavada, i les canalitzacions que portaven l'aigua cap aquestes (Marchesi, 2007). Per caracteritzar la zona d'estudi es van excavar dues rases que posteriorment han estat usades per interceptar les aigües superficials que percolen per la ZNS ja que passen per materials on hi ha els DNAPLs sorbits contaminant les aigües que es recarreguen localment (Espinola i Ben, 2007).

#### **5.1.2 Context geològic, litològic i hidrogeològic**

La zona d'estudi està situada a la conca d'Igualada (unitat estructural de la conca d'avantpaís sudpirenaica). En aquesta zona afloren materials terciaris de l'Eocè. Són dos intervals marins (Formació Orpí i Grup Santa Maria) separats pels dipòsits continentals de l'anomenat Grup Pontils. La Formació Orpí (Ilerdià) està formada per calcàries alveolíniques, que generalment es troben micrititzades, aquestes presenten una potència que oscil·la entre 30 i 100 metres. El Grup Pontils està constituït per conglomerats amb matriu sorrenca i amb intercalacions de llim i lutites. El Grup Santa Maria està format per les formacions Collbàs, Igualada i Tossa. La formació Igualada està representada per un conjunt monòton i molt potent de margues argiloses de color blavós compactes. La formació Tossa està representada per calcàries

organogènieques constituïdes per coralls, algues carbonatades i foraminífers que presenten petites intercalacions de gresos i argiles carbonatades (IGME 1973). Per sobre del Grup Santa Maria se situen els guixos d'Òdena que representen el cinturó sulfatat de la conca evaporítica (Romero, 1999). Aquests guixos són els responsables del quimisme de les aigües subterrànies de la zona.

Concretament, a les rodalies de la zona d'estudi els materials que afloren estan constituïts majoritàriament per margues argiloses de color blavós de la formació Tossa, i que com a conseqüència de la seva alteració, es formen nivells d'argiles llimoses i gresos de tonalitat ocre. Els guixos del cinturó sulfatat afloren als voltants de la zona. (Espinola i Ben, 2007).

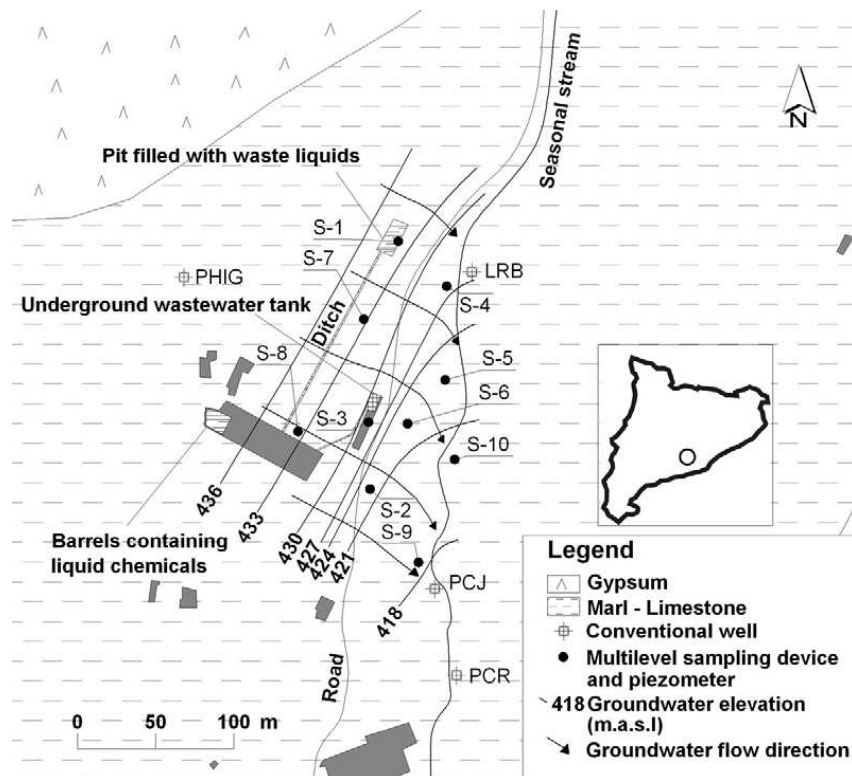
La hidrogeologia superficial està condicionada per l'existència del torrent de Sant Bernabè, el qual discorre aproximadament de N a S a uns 100 metres a l'est de la planta. Aquest torrent actua com eix drenant de les aigües d'escorrentia superficial de la zona, incloent-hi, tota la zona de la planta HIGHTEX, ja que la pendent natural del terreny a la zona és molt marcada cap a aquest. El torrent de Sant Bernabè constitueix un curs d'aigua no permanent, ja que únicament transporta aigua durant els períodes de precipitacions. (Espinola i Ben, 2007). La hidrologia subterrània està marcada per la baixa permeabilitat dels materials i per la existència d'una xarxa de fracturació. El flux de les aigües subterrànies està fortament influència per la xarxa de fracturació i per els plans d'estratificació (Palau, 2008).

## **5.2 Característiques específiques de l'aqüífer**

### **5.2.1 Caracterització**

La zona d'estudi està caracteritzada mitjançant 11 piezòmetres multinivell, el pou Jorba i el pou Riba (figura 7). Un piezòmetre multinivell és un sondeig el qual té varis piezòmetres a diferents profunditats, concretament estan separats per 0,5 m, 1,0 m i 2,0 m depenent del piezòmetre. Cada un d'ells està constituït per un conjunt de tubs de Teflon® (PTFE) amb un diàmetre de 5mm (Palau et al., 2007a). Aquest elevat nombre de punts de mostreig és important donada la tipologia dels contaminants ja que permet una detallada caracterització de l'emplaçament. Amb els sistemes normals de mostreig les dades s'han d'atribuir a tota la columna d'aigua, fet que per una banda baixa la concentració del contaminant per dilució i per altra, pot induir a pensar que tota la columna d'aigua està contaminada quan només ho està un nivell de l'aqüífer.



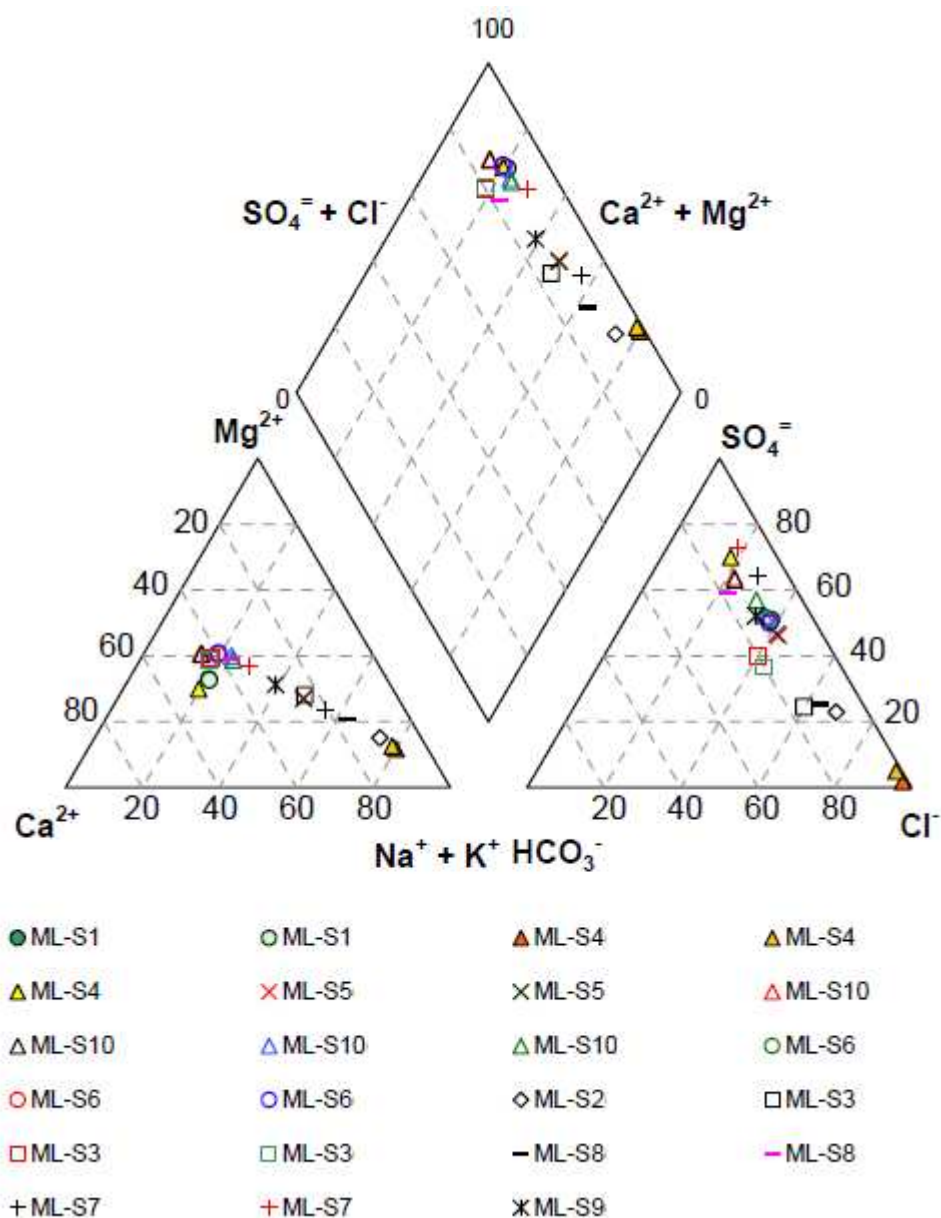


**Figura 8.** Situació dels piezòmetres. (Paralu et al., 2007b).

### 5.2.2 Hidrologia i geoquímica

Al tractar-se d'un aqüífer en medi fracturat els principals processos de transport es produeixen a les fractures, i per tant, és difícil valorar-los ja que les fractures estan distribuïdes aleatòriament i a més cada una de elles té unes característiques diferents. Per tant, la permeabilitat i el comportament global de l'aqüífer dependrà de la disposició de les fractures, les característiques d'aquestes, la interconnexió entre elles, etc. Segons Espinola i Ben (2007) la permeabilitat mostra una elevada dispersió entre  $10^{-2}$  m/dia a  $10^{-3}$  m/dia, amb valors locals com al piezòmetre S-9 amb un valor de 0,5 m/dia. La piezometria mostra que el nivell piezomètric ressegueix la topografia indicant que molt probablement es tracta d'un aqüífer superficial que es recarrega majoritàriament amb la pluja local, fet que està d'acord amb l'entrada del contaminant des de la ZNS cap a l'aqüífer.

Les aigües de l'aqüífer es poden classificar com aigües sulfatades càlciques (figura 9), tot i que hi ha algun piezòmetre en el qual l'aigua es podria classificar com aigua clorurada sòdica i sulfatada sòdica (S2 i S8 respectivament) (Palau, 2008).



**Figura 9.** Diagrama de Piper de l'aqüífer d'Òdena (Palau, 2008).

### 5.2.3 Caracterització de la contaminació.

La contaminació està composta principalment per compostos volàtils orgànics halogenats: Cloroform (CF), Tetraclorometà (TC), Tricloroetilè (TCE) i Tetracloroetilè (PCE) (Palau et al., 2007a) i altres compostos en una menor quantitat, ja siguin compostos orgànics volàtils halogenats, no halogenats o compostos orgànics semivolàtils: Dicloretilè (DCE), Diclorometà (DCM), Toluè, Molinat, i un llarg etcètera. (Espinola i Ben, 2007). En la següent figura (10) es pot veure la distribució dels contaminants en els diferents piezòmetres.

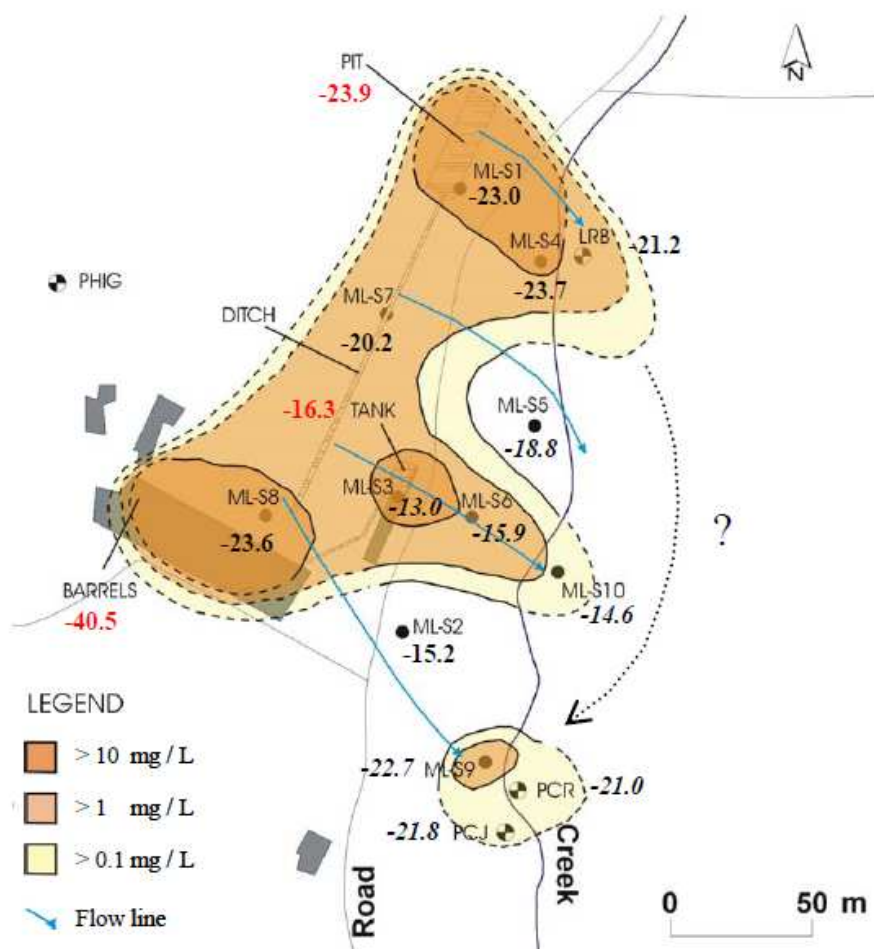
Compounds	Max <sup>a</sup> (ppb)	Multilevel sampling points									
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
<b>Chlorinated ethenes</b>											
1,1-DCE	163										
trans-DCE	113										
cis-DCE	<b>12580</b>										
TCE	<b>49594</b>										
PCE	<b>6830</b>										
<b>Chlorinated ethanes</b>											
1,1-DCA	35										
1,2-DCA	98										
1,1,1-TCA	146										
1,1,2-TCA	<b>1132</b>										
1,1,2,2-PCA	74										
<b>Chlorinated methanes</b>											
DCM	<b>15568</b>										
CF	<b>95567</b>										
CT	<b>114855</b>										
<b>Chlorinated benzenes</b>											
MCB	106										
1,2-DCB	780										
1,3-DCB	3										
1,4-DCB	71										
1,2,3-TCB	35										
1,2,4-TCB	98										
<b>Monoaromatic compounds</b>											
benzene	83										
toluene	<b>4123</b>										
ethylbenzene	489										
n-propylbenzene	3										
p-xylene	681										
o-xylene	70										
1,3,5-TMB	9										

<sup>a</sup> Maximum concentration values detected for each compound. In bold are indicated the compounds with maximum concentrations higher than 1 ppm.

**Figura 10.** Distribució de les màximes concentracions de contaminants a l'aqüífer (Palau et al., 2007a).

Els focus principals de contaminació per al PCE i el TCE són els punts on ara hi ha els piezòmetres S3, S1, S7 i S8 que corresponen als llocs on hi havia hagut la cisterna d'infiltració, la bassa, l'interior de la fàbrica i la rasa que connectava la bassa amb la fàbrica. Posteriorment, els contaminants van migrar preferentment per fractures i

superfícies estratigràfiques (Palau et al., 2007a) formant dos plomalls de contaminació. Els dos plomalls són perpendiculars al torrent de Sant Bernabè seguint el sentit del flux, un seguint una línia imaginària que uneix els piezòmetres S1, S4 i S5 i un altre seguint els piezòmetres S3, S6 i S10 (figura 11). Analitzant els isòtops dels compostos TCE i del cis-DCE s'ha conclòs que al piezòmetre S10 hi ha contaminació provinent dels dos plomalls (Palau et al., 2007a).



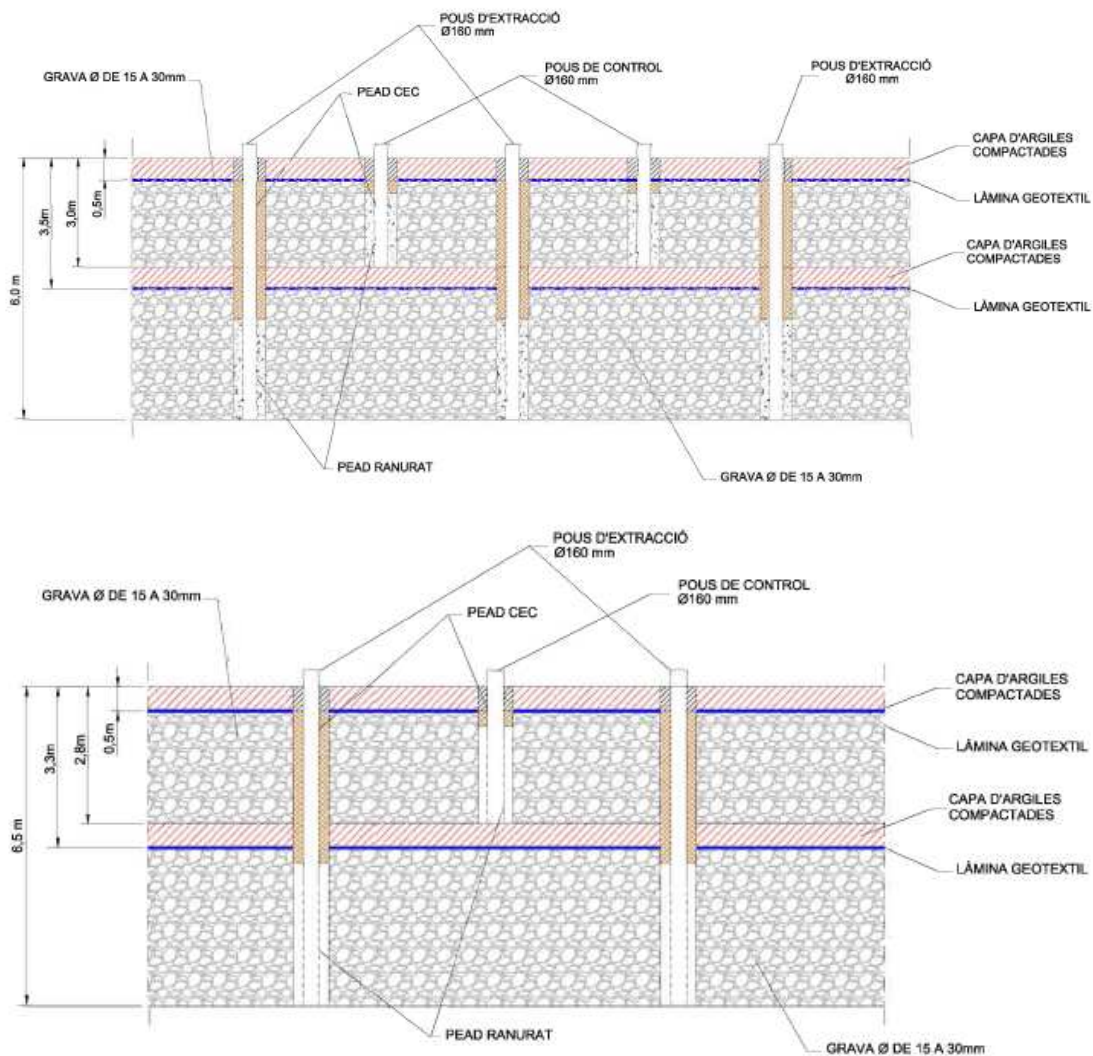
**Figura 11.** Mapa de concentració de la contaminació (Palau, 2008).

La degradació del TCE sembla deguda a processos de cometabolisme al llarg del plomall que engloba els piezòmetres S3-S6-S10 i també, però en menor mesura, al llarg del plomall S1-S4-S5 (Marchesi, 2007). Això es confirma a partir de les anàlisis de PCR (de l'anglès Polymerase Chain Reaction), un tipus d'anàlisi d'ADN. Aquestes anàlisis serveixen per determinar els microorganismes que estan duent a terme aquesta descontaminació i estan mostrant que els microorganismes són arquees metilotròfiques estrictes i arquees amoni oxidants amb una concentració menor de eubacteris predominantment porphyromonadaceae. En qualsevol dels casos les anàlisis semblen senyalar que els processos de biodegradació tenen molt a veure amb els sulfurs i les cobalamines i els corrinoids (GIROcat, 2010).

### 5.3 Característiques específiques de les rases d'intercepció de la recarrega.

#### 5.3.1 Caracterització

La rasa situada al lloc on hi havia la cisterna d'infiltració té 28 metres de longitud, 2,5 metres d'amplada i 6 metres de profunditat (Rasa Gran). L'altra rasa, la que està situada on hi havia la bassa d'infiltració té 14 metres de longitud, 2,5 metres d'amplada i 6,5 metres de profunditat (Rasa petita) (figura 12). Ambdues rases estan reomplertes amb residus urbans inerts provinents d'enderrocs i estan dividides en dues parts mitjançant una làmina de geotèxtil i una capa d'argiles. La part més profunda és per retenir les aigües que circulen pel massís rocós i la més superficial per recollir les aigües que circulen pel sòl (figura 10).

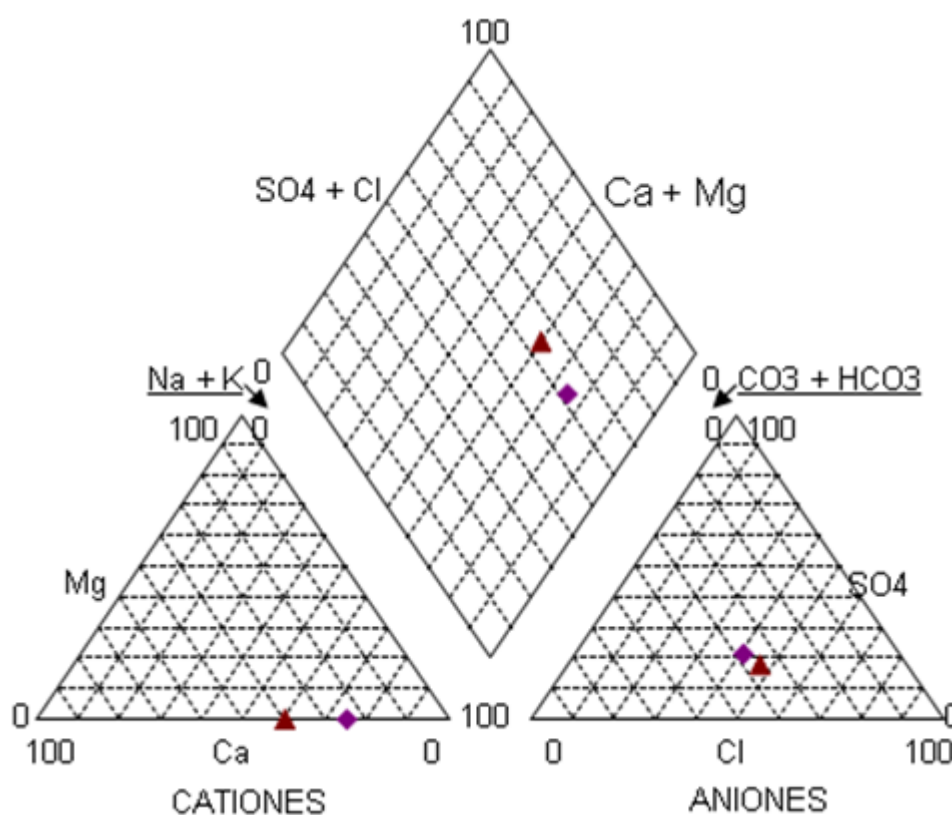


**Figura 12.** Esquema de les dimensions i les característiques de la rasa gran i la petita (Espinola i Ben, 2007).



### 5.3.2 Hidrodinàmica i geoquímica

Les dues rases, al ser reomplertes amb runa urbana inert, tenen una conductivitat hidràulica molt gran i permeten que l'aigua circuli lliurement a l'interior de cada una d'elles. Aquesta runa urbana està formada principalment per ciment pòrtland, fragments de ceràmiques de construcció, guix i àrids diversos. Una de les característiques del ciment pòrtland és que normalment conté una part important de portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que en contacte amb l'aigua té tendència a dissoldre's i per tant fer pujar molt el PH ( $\text{pH}=12$ ). Geoquímicament l'aigua de les rases és clorurada-sulfatada sòdica (figura 13, Annex I.I) (Hernández, 2008).



**Figura 13.** Diagrama de Piper de les rases, els rombes representen la rasa gran i els triangles la petita (Hernández, 2008).

### 5.3.3 Contaminants presents a les rases.

Els compostos contaminants presents a les rases són els mateixos que a l'aqüífer però amb concentracions diferents, fet que confirma la recàrrega local de les aigües de l'aqüífer. Els processos de degradació són completament diferents als de l'aqüífer ja que un pH tan alcalí no permet la vida de microorganismes que degradin els compostos organoclorats i per tant només cal esperar degradació abiòtica. (Hernández, 2008).

## 6 Metodologia

### 6.1 Mostreig

#### 6.1.1 Aigües subterrànies.

L'obtenció de mostres s'ha realitzat en dues campanyes (18 de març i 23 de novembre de 2010), la primera de caràcter preliminar i la segona per completar el mostreig i repetir aquelles mostres de major interès. S'han recollit un total de 27 mostres distribuïdes entre els 10 piezòmetres (exceptuant el S2) posant una atenció particular a aquelles zones potencialment interessants quant a processos de biodegradació, com per exemple el transsecte S3-S6-S10. El procediment de mostreig seguit ha estat:

1. Mesura del nivell piezomètric amb una sonda piezomètrica.
2. Purgat dels piezòmetres multinivell a analitzar.  
La mida dels piezòmetres permet fer el buit per extreure l'aigua amb una xeringa. La purga ha consistit en extreure i llençar el doble del volum d'aigua que hi ha a l'interior del tub multinivell per tal de tenir mostres d'aigua representatives de l'aqüífer.
3. Obtenció de les mostres d'aigua.  
Un cop feta la purga es va procedir a mostrejar les aigües per analitzar, les quals han estat extretes mitjançant una xeringa. Per l'anàlisi de carboni orgànic total (TOC) es varen recollir 25 ml d'aigua filtrada amb un filtre Milipore® de 0.45µm; per l'anàlisi de carbonats es va recolectar 25 ml d'aigua filtrada amb un filtre Milipore® de 0.45µm; i per l'anàlisi dels anions es varen recollir 25 ml d'aigua filtrada amb un filtre Milipore® de 0.20µm. A més, també s'han determinat les concentracions de compostos orgànics halogenats i les seves composicions isotòpiques. Per aquestes anàlisis es van omplir dos pots de vidre de color ambre de 125ml, en aquest cas no es va filtrar l'aigua al camp. Un cop preses totes les mostres es conservaren refrigerades a una nevera portàtil a 4°C.
4. Determinació del pH, Eh, conductivitat elèctrica i de la temperatura.  
Aquestes mesures s'han realitzat amb una WTW pH 3310 amb un sensor pH Electrode SenTix 60 pel pH i per l'Eh un Electrode SenTix ORP. Per a fer la mesura real dels paràmetres i evitar el reequilibri amb l'atmosfera, les sondes s'han acoblat a una cel·la de flux dissenyada expressament per a aquesta finalitat ja que el diàmetre dels piezòmetres multinivells no permet l'extracció de gaire volum de mostra.
5. Mesura de l'oxigen dissolt.  
L'oxigen dissolt s'ha mesurat amb un espectrofotòmetre portàtil VVR Photometer V-1000 de CHEMetrics, els vials usats van ser uns OXYGEN 2 VVR Analyte Module amb un rang de detecció entre 2,0 i 15,0 mg/L.

A causa de l'elevada contaminació d'alguns punts de mostreig la viscositat és molt elevada i no s'ha pogut extreure prou mostra com per analitzar el pH i l'Eh al camp i s'ha hagut de fer al laboratori.



**Figura 14.** Campaña de mostreig. Cal Appreciar el piezòmetre multinivell a l'esquerra i la cel·la de flux a sobre la taula a la dreta.

### 6.1.2 Rases

Pel mostreig de les rases s'han realitzat un seguit de campanyes de camp per tal d'aconseguir mostres abans i després de cada episodi important de precipitació. La periodicitat ha estat d'entre 2 i 4 setmanes. El procediment de mostreig seguit ha estat:

1. Mesura del nivell piezomètric  
Abans de fer cap actuació s'ha mesurat el nivell piezomètric de la rasa amb una sonda piezomètrica.
2. Homogeneïtzació
  - a) La rasa gran: S'ha extret l'aigua del pou central amb una bomba de 25 l/min i s'ha injectat durant 15 minuts a un pou lateral i 15 minuts més al pou de l'altre pou lateral.
  - b) La rasa petita: S'ha extret l'aigua per un pou lateral i s'ha injectat aquesta pel pou de l'altre lateral durant 30 minuts (figura 15).
3. Obtenció de mostres



Per cada rasa s'han d'extret 25 ml d'aigua filtrada amb un filtre Milipore® de 0.45µm per l'anàlisi de carboni orgànic total (TOC); per l'anàlisi de carbonats s'han recollit 25 ml d'aigua filtrada amb un filtre Milipore® de 0.45µm; i per l'anàlisi dels anions s'han recol·lectat 25 ml d'aigua filtrada amb un filtre Milipore® de 0.20µm. També s'han mostrejat dos pots de vidre de color ambre de 125ml de cada rasa per mesurar la concentració de compostos orgànics i les seves composicions isotòpiques respectives..

4. Mesura del pH, Eh, Conductivitat i temperatura

Aquets paràmetres han estat determinats amb les mateixes sondes, prèviament indicades a l'apartat (6.1.1.4). Les mesures s'han realitzat en un vas de precipitats amb aigua de les rases.



**Figura 15.** *Procés d'homogenització de les rasa petita. L'aigua és extreta pel pou de la dreta i injectada al de l'esquerra.*

## 6.2 Anàlisis

### 6.2.1 Química orgànica

La concentració de compostos orgànics volàtils (VOCs) s'han fet amb un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses. Els diferents compostos han estat identificats en base a la comparació dels temps de retenció i l'espectre de massa, i les concentracions han estat quantificades utilitzant un set d'estàndards externs multi-component.

L'anàlisi s'ha fet mitjançant la tècnica de l'espai de cap, i s'ha utilitzant un cromatògraf de gasos FOCUS acoblat a un espectròmetre de masses DSQ II (GC-MS en anglès)

(Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) dels Serveis Científico-Tècnics (SCT) de la Universitat de Barcelona. El cromatògraf de gasos està equipat amb un injector Split/splitless i una columna capilar DB-624 de 60 m x 0.32 mm (Agilent, Palo Alto, CA, USA) amb un gruix de la pel·lícula de 1.8µm. El programa utilitzat ha estat de: 2 min a 60°C, increment fins a 220°C amb una rampa de 8°C/min i finalment manteniment de la temperatura a 220°C durant 5 min. Els vials de HS de 20mL s'omplen amb un volum de mostra de 15mL, prèviament diluïda amb aigua ultra pura (Milli-Q), i es tanquen immediatament amb taps oberts premsats amb sèptum de PTFE. Els vials es col·loquen a l'injector d'espai de cap automàtic. Els vials amb la mostra s'incuben durant 30 min a 80°C. Després un volum d'espai de cap de 0.75mL s'injecta en mode "split" (relació split 1:22) a 220°C i un flux de gas portador de 40mL/min.

#### Procediment:

1. Generació dels patrons.

Per fer els patrons primer es fa una solució estoc d'estàndard multicomponent amb una concentració de 1mg/L diluint 10µl dels compostos a analitzar en 10 ml de metanol. A partir d'aquesta es preparen els estàndards diluïts en aigua Milli-Q a diferents concentracions depenent de la concentració aproximada esperable dels compostos objectiu de les mostres. Per tant, els patrons utilitzats son de 1,3µg/L, 2,6µg/L, 6,6µg/L, 13,6µg/L, 26,6µg/L, 53,3µg/L i 133µg/L. Per tal de fer-los se segueix el següent procediment: per fer el patró de 1,3µg/L es dilueixen 20µl de la solució estoc d'1mg/L en 15ml d'aigua Milli-Q, per fer el de 2,6µg/L es dilueixen 40µl en 15ml d'aigua Milli-Q; i així fins el de 133µg/L que es fa diluint 2000µl (2ml) en 15ml d'aigua Milli-Q.

2. Preparació de les mostres.

S'estima la concentració de contaminant esperable a partir dels antecedents dels treballs prèviament realitzats a la zona (Annex I.II) i es preparen i dilueixen les mostres per tal que la concentració del compost a analitzar estigui en el rang de màxima fiabilitat de l'aparell (Annex I.III).

3. Preparació de l'aparell

La situació de les mostres a la safata de l'espectròmetre és important, primer es posen els 7 patrons, i un blanc (aigua destil·lada per netejar la maquina) després cada 5 mostres es torna a posar un patró i un blanc (Figura 16).

4. Obtenció dels resultats

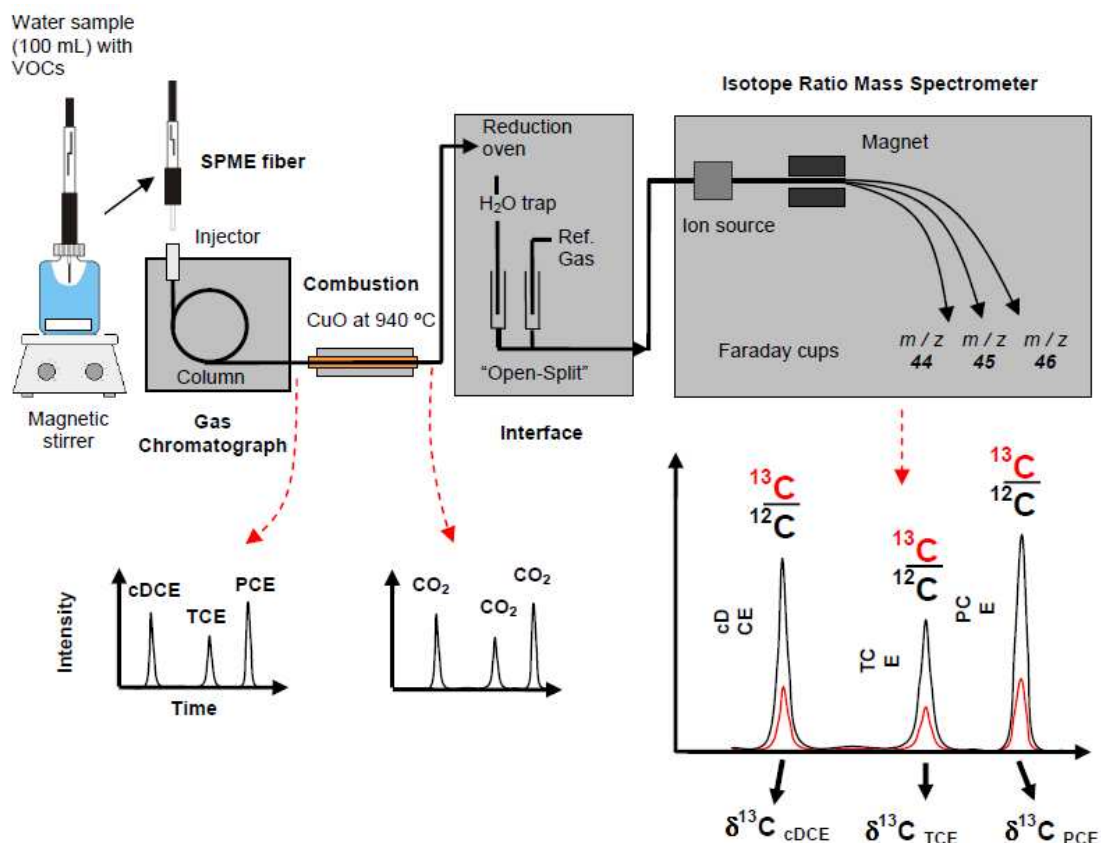
Un cop obtinguts els resultats es fa la recta de regressió dels patrons. Per una banda serveix per veure la deriva instrumental i per l'altre permet passar els valors numèrics de la màquina a concentracions. Finalment, es recalculen les concentracions en base a la dilució que s'ha realitzat a cada mostra, multiplicant els resultats experimentals pel factor de dilució aplicat a cadascuna



**Figura 16.** Cromatògraf acoblat a l'espectròmetre de masses.

### 6.2.2 Determinació de la composició isotòpica (CSIA).

Les anàlisis isotòpiques de compostos específics (CSIA) dels compostos organoclorats de la nostra zona d'estudi s'han realitzat mitjançant un cromatògraf de gasos acoblat en flux continu a un espectròmetre de masses de relacions isotòpiques a través d'una interfase de combustió (GC-C-IRMS de l'anglès (Gas Chromatograph - Combustion - Isotope Ratio Mass Spectrometer)). El cromatògraf de gasos escalfa a poc a poc la mostra per tal de separar, dins de la columna cromatogràfica, els components en funció de la temperatura d'ebullició. Un cop separats es procedeix a la combustió que transforma els diferents compostos en  $\text{CO}_2$ . Després es redueix el  $\text{CO}_2$  per tal d'aïllar els àtoms de carboni (C). Finalment, l'espectròmetre de masses de relació isotòpica determina la quantitat de cada isòtop diferenciant-los per les masses. (figura 17).



**Figura 17.** Esquema del funcionament de la tècnica GC-C-IRMS (Palau et al., 2007b)

El GC-C-IRMS que s'ha utilitzat consisteix en un cromatògraf de gasos Thermo Scientific GC IsoLink equipat amb un injecteur splitless acoblat a un espectròmetre de masses de relació isotòpica ThermoFinnigan Delta Plus mitjançant una interfase de combustió ThermoFinnigan GC Combustion III i usant Heli com a gas portador amb un flux de 2.2 mL/min. La columna és una Supelco SPB-624 (60 m x 0,32 mm, 1,8µm fase estacionària). El programa de temperatura utilitzat és: 5 min a 60°C, incrementant fins a 165°C amb una rampa de 8°C/min, i fins a 220°C amb una rampa de 25°C/min, mantenint 1 min la temperatura a 220°C. L'injecteur s'ha posat a una temperatura de 250°C en el mode split (relació split de 5:1). La temperatura de la cambra de combustió ha estat de 940° C i la del forn de reducció de 600° C. S'han utilitzat estàndards de referència interns calibrats prèviament amb una tècnica diferent: per combustió directa en un analitzador elemental acoblat en flux continu a un espectròmetre de masses (EA-IRMS). Els valors es presenten respecte l'estàndard de Viena PeeDee Belemnite (V-PDB). Les anàlisis s'han dut a terme als Serveis Científic-Tècnics de la UB (figura 18).





**Figura 18.** Cromatògraf de gasos acoblat a l'espectròmetre de masses. Cal notar que la fibra està injectada.

Donat que no es pot injectar una solució aquosa a l'injector del GC-C-IRMS, i la baixa concentració dels contaminants, es necessita un mètode de preconcentració que extregui els compostos de l'aigua. En aquest cas s'ha utilitzat la Solid Phase Micro-extraction (SPME) o la tècnica purge and trap. La tècnica SPME té alguns avantatges: rapidesa d'extracció, no fa falta l'ús de solvents i és molt fàcil d'usar. Consisteix en una petita fibra de silici recoberta per uns materials que absorbeixen i/o adsorbeixen l'analit. Hi ha diverses fibres disponibles comercialment per aquest tipus d'anàlisi, està demostrat que pels VOCs el carboxè – PDMS -polydimethylsiloxane- (figura 19) és el que dona una millor eficiència a l'extracció (Palau et al., 2007b). L'extracció es pot fer posant la fibra immersa a la solució (dSPME) o deixant la fibra a l'espai que hi ha al coll de les ampolles (headspace, hSPME). D'acord amb Palau et al. (2007b) s'ha optat per la segona opció perquè és més precisa i s'ha usat un període d'extracció de 15 minuts. En aquest mateix article l'autor també indica que hi ha uns rangs de concentració que fan que l'anàlisi sigui més precisa, per tant, s'han fet les dilucions pertinents per aconseguir que la majoria dels compostos estiguin dins d'aquests rangs recomanats (Annex I.III).



**Figura 19.** Fibra de carboxè – PDMS

## Procediment:

### 1. Fabricació de patrons.

Es generen els patrons amb la concentració de contaminant desitjada amb l'objectiu d'observar la deriva instrumental i comparar-los amb els patrons d'altres anàlisis (del dia anterior o d'altres campanyes de camp, aquest patró s'anomena patró intern). Per crear els patrons primer es fa una solució estoc estàndard diluint el volum necessari en funció de la densitat de compost pur en 10ml de metanol per obtenir una solució de 1000mg/L, amb aquesta solució mare de 1000mg/L es fa l'estoc estàndard diluint 100µl en 10 ml de metanol per obtenir una solució de 10mg/L que es pot conservar al congelador i que es farà servir cada dia d'anàlisi per fer els patrons. Aquests patrons interns (estàndards isotòpics interns) en solució aquosa es preparen per duplicat diluint 250µl d'aquest estoc estàndard en 100ml d'aigua per tal d'aconseguir patrons de 25µg/L. Finalment, es posa la dilució a dins d'un pot de vidre de color ambre amb un imant teflonat i es tapa amb un tap amb sèptum.

### 2. Preparació de les mostres.

En cas que sigui necessari es dilueixen les mostres per tal que les concentracions estiguin dins del rang de màxima sensibilitat. Es posen les mostres dins de pots de vidre de color ambre, se'ls hi afegeix un imant teflonat i es tapa amb un tap amb sèptum.

### 3. Extracció i preconcentració dels compostos.

Per tal de portar a terme aquesta tasca, primer es posa la mostra sobre l'agitador i la càpsula que protegeix la fibra sobre del sèptum aguantada mitjançant una pinça i un suport (figura 20). Després, es fa sortir l'agulla de la càpsula protectora fent que travessi el sèptum. Finalment, es baixa l'èmbol perquè la fibra surti de dins l'agulla. És important remarcar que l'agitador ha d'estar encès per permetre que el remolí faci espai a l'agulla i a la fibra ja que s'ha dit que ens interessa que la fibra estigui a l'espai entre l'aigua i el tap i que no es mulli. Es manté aquesta situació durant 15 minuts per tal de permetre l'adsorció completa dels compostos volàtils.

### 4. Injecció al cromatògraf

Primer es protegeix la fibra a l'interior de l'agulla i després s'extreu aquesta agulla de l'ampolla d'ambre i s'injecta manualment al cromatògraf de gasos (GC). Un cop finalitzat l'anàlisi, la fibra ha quedat neta de tots els compostos i es pot tornar al pas 3 per tal d'analitzar la següent mostra.

Cal destacar que abans de fer el primer anàlisi del dia, se n'ha de fer un sense mostra (blanc de fibra) per tal de netejar la fibra de les possibles impureses que pot haver adquirit durant la nit.



**Figura 20.** *Procés d'extracció a l'espai de cap.*

### 6.2.3 Amoni

Les mostres van ser filtrades mitjançant un filtre Millipore® de 0.45µm i analitzades per espectrometria amb un aparell ALPKEM, Flow Solution IV dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

#### **6.2.4 Anions**

Per tal de determinar la concentració dels principals anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , i  $\text{NO}_2^-$ ) les mostres han estat filtrades mitjançant un filtre Millipore® de  $0.45\mu\text{m}$  i analitzades posteriorment per cromatografia líquida d'alt rendiment (HPLC, de l'anglès high performance liquid chromatography) mitjançant un aparell WATERS 515 HPLC bombejat amb una columna d'anions IC-PAC i amb uns detectors WESCAN i UV/VIS KONTRON dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona..

#### **6.2.5 Cations**

La concentració dels cations principals ha estat determinada mitjançant espectrometria d'emissió plasma-optic acoblat inductivament (ICP-OES) model Perkin-Elmer Optima 3200 RL dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.. Inicialment les mostres han estat filtrades mitjançant un filtre Millipore® de  $0.2\mu\text{m}$  i acidificades amb un 1% de  $\text{HNO}_3^-$ . Els elements determinats han estat  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{B}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ .

#### **6.2.6 Elements traça**

Per tal d'analitzar els elements traça, prèviament es va fer un filtratge de les mostres mitjançant un filtre Millipore® de  $0.20\mu\text{m}$ . Les anàlisis es varen realitzar mitjançant una espectrometria d'emissió plasma-massa acoblat inductivament (ICP-MS) model Perkin Elmer Elan 6000 dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona..

#### **6.2.7 Carbonats i bicarbonats**

La concentració dels carbonats i bicarbonats ha estat mesurada per tritació amb un aparell METROHM 702 SM Titrino dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona. Per preparar les mostres s'han filtrat al camp amb filtres Millipore® de  $0.45\mu\text{m}$ .

#### **6.2.8 DOC (de l'anglès Dissolved Organic Compounds)**

Per mesurar el DOC les mostres s'han filtrat amb filtres Millipore® de  $0.45\mu\text{m}$ . L'anàlisi s'ha realitzat per combustió de matèria orgànica amb un aparell TOC 500 SHIMADZU dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.



### 6.2.9 $\delta^{13}\text{C}$ del DIC

La composició isotòpica del carboni inorgànic dissolt a les aigües previamente s'ha realitzat una extracció de tot el carboni inorgànic mitjançant la basificació de la mostra amb una solució de NaOH per tal de desplaçar totes les espècies de C a carbonat, i la posterior precipitació d'aquest carbonat en forma de  $\text{BaCO}_3$  mitjançant l'addició de una solució concentrada de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en els laboratoris del grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient de la UB.  $\delta^{13}\text{C}$  s'ha determinat mitjançant un Analitzador Elemental (EA) Carlo Erba acoblat a un IRMS Flinnigan Delta C de flux continu dels Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona..

## 6.3 Experiments amb pH elevats

Donada la relativa poca informació i la varietat dels processos potencialment possibles a les rases d'infiltració, s'han realitzat experiments tipus batch amb l'objectiu de determinar els possibles processos de degradació abiòtics activats pel pH alcalí que poden tenir lloc a les rases, degut al reompliment amb runa urbana. Alhora, aquests experiments, també pretenen aconseguir les velocitats reals de reacció de degradació dels principals compostos de les rases, i discriminar aquests processos de degradació dels altres processos no degradatius com la sorció a la fase sòlida de la runa o la volatilització. La determinació de la composició isotòpica permetrà obtenir l'eficàcia real del procés de degradació a nivell de camp, discriminant entre els processos de degradació química dels processos físics de sorció i volatilització que no impliquen una disminució de la massa del contaminant.

S'han dissenyat dos experiments, un primer per validar la possibilitat que es produeixen processos de degradació abiòtica, i un segon per determinar les causes.

### 6.3.1 Experiment 1

L'objectiu de l'experiment ha estat determinar la degradació del cloroform produïda per hidròlisi alcalina mitjançant la portlandita del formigó. Amb aquest objectiu s'han determinat els valors de la composició isotòpica del cloroform al llarg del temps. Mitjançant els resultats isotòpics també s'ha pretès obtenir el factor d'enriquiment isotòpic, necessari per poder calcular en el camp l'eficiència del procés de descontaminació.

Metodologia:

1. Preparació del Formigó.

S'ha utilitzat un Formigó de Referència consistent en una barreja de ciment portland (CEM II/A-L 42.5) i determinades proporcions de sorra, àrids, aigua i additius. La dosificació es mostra en la taula 1.

COMPONENTS	Kg/m3	Kg
Sorra 0/4	1062	106.2
Àrid 4/10	106	10.6
Àrid 10/20	773	77.3
Aigua	155	14.5
CEM II/A-L 42.5 R	275	27.5
PF-75	1.93	0.193
Glenium sky 515	0.83	0.083

**Taula 1.** Dosificació del formigó de referència utilitzat en els experiments. PF-75 i Glenium sky 515 són additius que es barregen per fer una dosificació més treballable. El ciment CEM II/A-L 42.5 R té una addició de filler calcari de resistència inicial mitja.

S'ha molturat el formigó al servei de Làmina Prima de la Facultat de Geologia de la Universitat de Barcelona. A partir de la molturació i un procés de tamissat final s'han obtingut partícules de formigó amb les següents fraccions: >8 mm, <8 i >4mm, <4 i >2mm, <2mm.

La fracció utilitzada ha estat la de més de 2 mm i menys de 4 mm.

## 2. Preparació de la solució de cloroform

S'han preparat 2L d'una solució mare de cloroform de 50 mg/L.

El procediment seguit per obtenir la solució mare de cloroform ha estat:

### a) Preparació de solució saturada de cloroform (8 g/L):

Tenint en compte que la solubilitat del cloroform és de 8 g/L, s'ha preparat una solució amb una concentració de cloroform superior a la seva solubilitat en aigua, per tal d'assegurar que la concentració final fos de 8g/L. Per això, s'ha preparat una solució de 12 g/L tenint en compte la densitat del cloroform (1.48 g/mL). S'han afegit 0.4054 mL de cloroform a 50 mL d'aigua de l'aqüífer. S'ha deixat en agitació tota la nit.

### b) Preparació de la solució mare de cloroform (50 mg/L)

S'han dissolt 12.5 mL de la solució saturada de cloroform (8 g/L) en 2 litres d'aigua d'aqüífer (el factor de dilució aplicat ha estat de 1/160). S'ha deixat en agitació tota la nit.

## 3. Preparació dels diferents experiments

Es preparen 12 flascons de vidre de color ambre de 60 mL, dos per cada punt d'estudi. A cada flascó s'introdueixen 30 g de formigó triturat a la mida de fracció indicada en l'apartat 1. S'omplen els diferents flascons fins dalt amb la solució mare de cloroform (50 mg/L) prèviament preparada, sense deixar espai de cap. Els flascons de l'ambient basificat s'omplen de la mateixa solució contaminant prèviament basificada amb CaOH per obtenir un pH final de 13

Els diferents flascons es mantenen a temperatura ambient, remouent-los diàriament. Els dies corresponents als punts d'estudi (el 0, 3, 4, 10, 14 i 21), es

sacrifiquen dos flascons. Se separa la solució del formigó, es filtra el líquid amb un filtre de 45 µm i s'emmagatzema en una nevera amb vials transparents de 40 mL de capacitat. Les mostres es mantenen en nevera a 4 °C fins a la realització de les anàlisis de concentració i isotòpiques.

4. Anàlisis de compostos orgànics

Igual que a l'apartat 6.2.1 tenint en compte que les mostres estan diluïdes des de 1:3000 a 1:7,5.

5. Anàlisi de la composició isotòpica del C del cloroform

Per fer els patrons d'aquestes anàlisis s'ha tingut en compte que la densitat del cloroform és de 1,48 g per mL (és ha dir s'han necessitat 6,75µl de CF en 10 mL de metanol per fer la dilució de 1000mg/L). Els patrons finals d'ús diari han estat de 150µg/L per tal que tinguessin la mateixa concentració que les mostres. La signatura isotòpica de l'estàndard intern de cloroform utilitzat ha estat de -44.31 (Palau et al., 2007b).

### 6.3.2 Experiment 2

A partir dels resultats del primer experiment s'ha realitzat un segon estudi per tal de conèixer l'efecte del formigó sobre altres compostos a més del cloroform. Concretament, s'ha estudiat el seu efecte sobre el TCE, PCE, TCA, cis-DCE i toluè. També s'ha pretès comparar l'efecte del formigó, de l'efecte produït pel ciment portland directament, i de l'efecte de la basificació del medi mitjançant Ca(OH) per tal d'identificar els processos de sorció produïts per les diferents fases minerals presents en el formigó. Per això, s'ha realitzat una sèrie de 3 experiments en paral·lel tipus batch, per tal d'estudiar l'efecte de degradació que causa el formigó, el portland directament i la basificació (amb CaOH) sobre el cloroform, TCE, PCE, TCA, cis-DCE, toluè.

#### Metodologia

1. Preparació del Formigó.

S'utilitza el mateix formigó que en l'Experiment 1, i s'ha seguit el mateix procediment de molturació (veure 6.3.1.1), la fracció utilitzada ha estat de més de 2 mm i menys de 4 mm.

2. Preparació del ciment

S'ha utilitzat un ciment tipus Portland i d'alta resistència "CEM I 52.5 R". No s'ha fet cap tractament previ.

3. Preparació de la solució contaminant.

S'han preparat 3L d'una solució de 45mg/L de cada compost (cloroform, TCE, PCE i cis-DCE). Com que el punt de saturació de tots els compostos és inferior a aquesta concentració es va optar per calcular el volum de compost a partir de

les densitats (CF: 1.48 g/mL TCE: 1.34 g/mL, PCE: 1.62 g/mL, cis-DCE: 1.28 g/mL).

#### 4. Preparació de la sèrie de flascons

Cada experiment consisteix en 7 flascons tancats per duplicat. En un experiment s'introdueix a cada flascó 30 g de formigó i en el segon experiment 30 g de ciment. Els flascons d'ambdós experiments s'omplen de la solució contaminada (45 mg/L) de: cloroform, TCE, PCE, TCA, cis-DCE i toluè. Els flascons del tercer experiment s'omplen de la mateixa solució contaminant prèviament basificada amb CaOH per obtenir un pH final de 13. No s'ha deixat espai de cap a l'interior dels flascons. S'ha determinat la concentració de tots els compostos al llarg del temps, a: 0, 3, 6, 10, 16, 22 i 28 dies.

Els flascons s'han mantingut a temperatura ambient i s'han anat remonent diàriament. Els dies corresponents als punts d'estudi s'han sacrificat dos flascons de cada experiment separant la solució contaminant de la fase sòlida en els casos en que n'hi havia i s'ha filtrat la fase líquida amb un filtre de 45µm millipore®. Les diferents mostres han estat emmagatzemades en nevera a 4°C en vials transparents de 40mL en els casos en que la solució s'hagi filtrat i en el mateix flascó en el cas de les solucions basificades (experiment de Ca(OH)). Les mostres s'han guardat en nevera fins a la realització de les anàlisis químiques.

#### 5. Anàlisi química de composts orgànics

Igual que a l'apartat 6.2.1 però les mostres diluïdes des de 1:5000 a 1:750

## **7 Resultats i discussió**

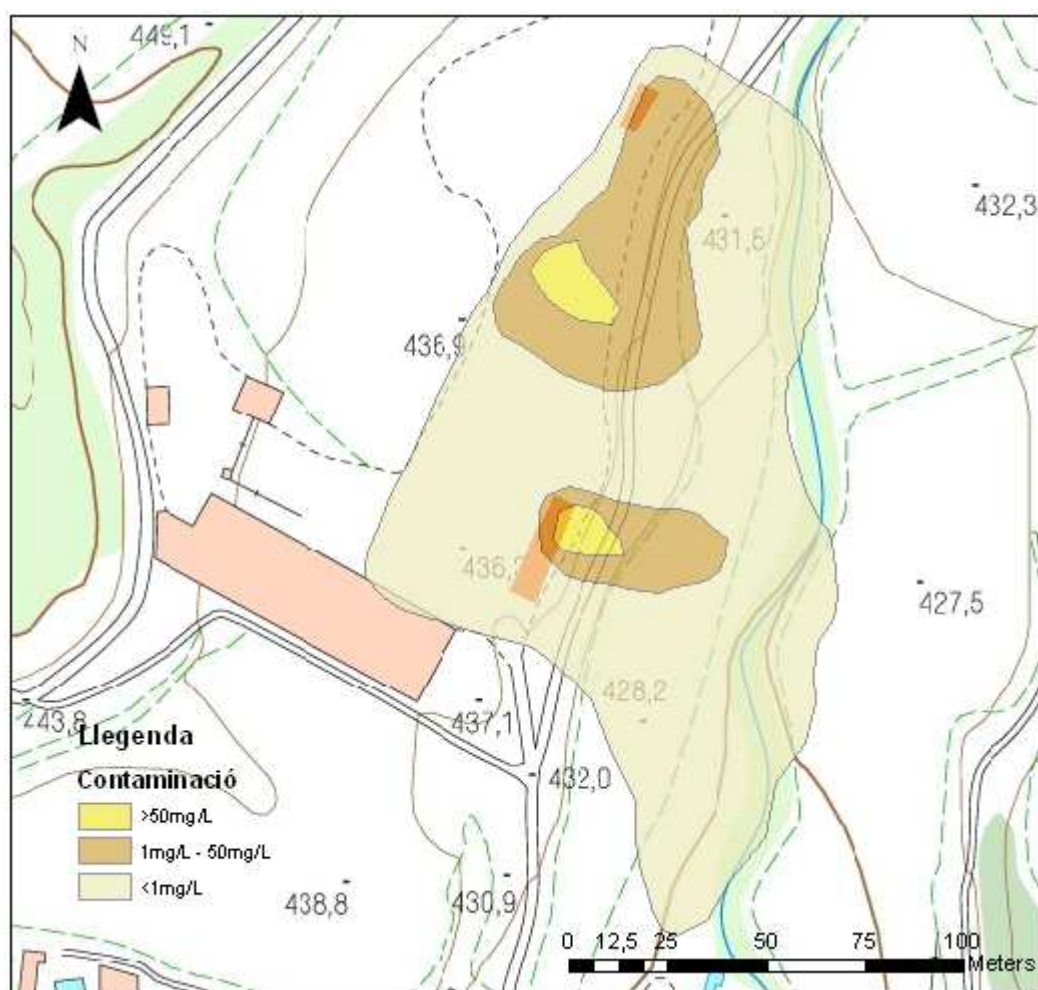
### **7.1 Aquífer**

Els resultats referents a l'estudi a l'aquífer es presenten en dos apartats: en un primer es presenten els principals focus de contaminant així com els diferents plomalls, i en un segon apartat els processos de biodegradació.

Les concentracions de contaminant de les mostres procedents de piezòmetres mostrejats a les dues campanyes de camp són sensiblement diferents entre elles ja que les mostres de la segona campanya de camp (23/11/2010) són aproximadament el doble que les de la primera campanya (18/03/2010) (Annex II.I). Aquest fet no fa canviar les interpretacions però sí que afecta al moment de presentar els resultats (mapes, taules i figures). Per tal de mantenir la coherència s'han usat les dades de la primera campanya de camp pels piezòmetres S3, S6, S8, S9 i S10 i les de la segona campanya de camp per la resta.

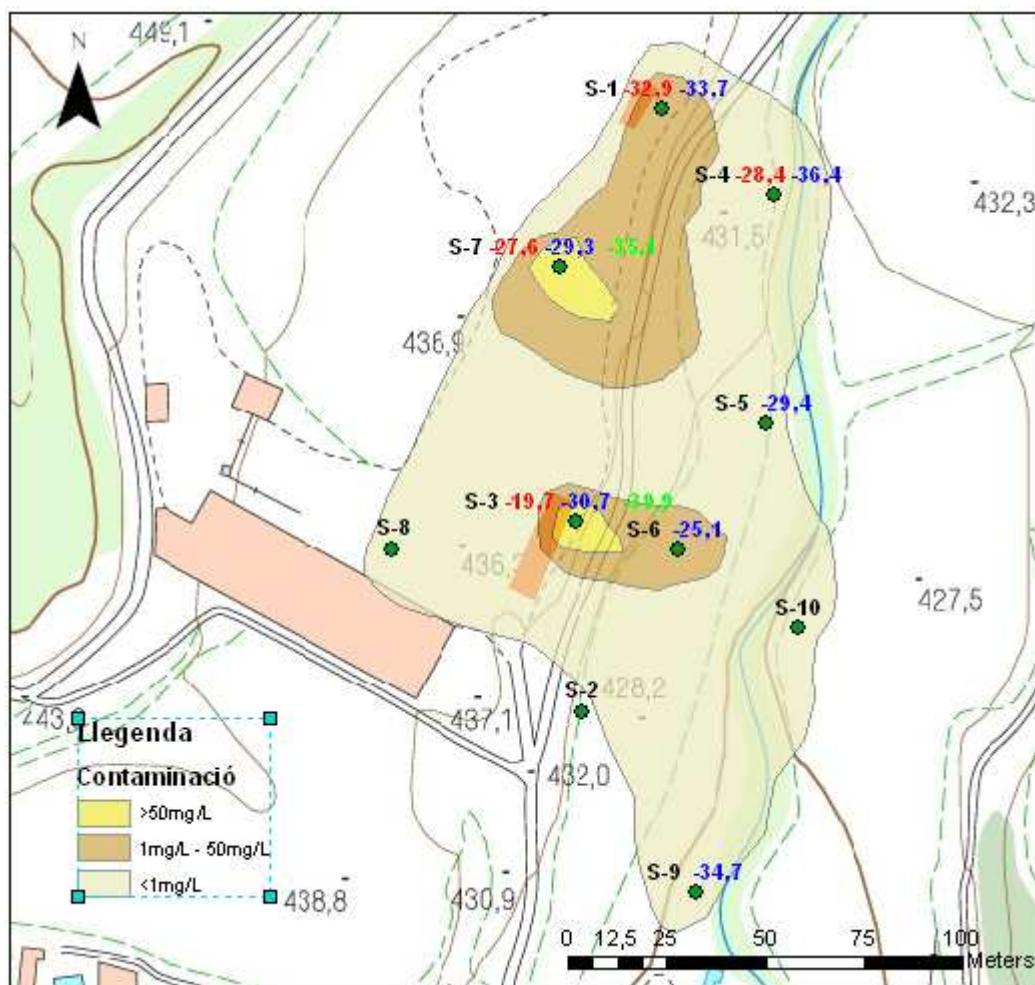
#### **7.1.1 Focus de contaminació**

A l'Annex II.I es presenten els resultats de concentració en compostos orgànics dissolts a les aigües estudiades. Aquests resultats s'han representat a la figura 21. En aquesta es mostren les concentracions totals de compostos clorats del metà: (CT, CF i DCM). Mitjançant aquestes concentracions s'han identificat dos plomalls amb els focus de contaminació a les proximitats dels piezòmetres S3, S7 i S1. Les concentracions majors, entre 70400µg/L i 42060µg/L, es troben als piezòmetres S3 i S7 respectivament. Al llarg del flux es pot detectar una disminució important de les concentracions. Així, per exemple, el plomall S3-S6-S10 amb concentracions que van des de 9260µg/L, a les proximitats del piezòmetre S6 fins a valors de 31µg/L al S10. Al llarg del transecte S7/S1-S4-S5 també es poden observar disminucions importants de concentració, passant dels 42060µg/L del S7 o dels 7200µg/L del S1 als 4785µg/L del S4 i als 90µg/L del S5, respectivament.



**Figura 21.** Distribució dels organoclorats del metà a l'aqüífer

La composició isotòpica del CT i del CF (figura 22 i annex II.II) presenten diferències significatives entre ells a les proximitats dels diferents focus potencials. El piezòmetre S1 és el que té, tant pel CT com pel CF, els valors més empobrits en  $^{13}\text{C}$  amb valors de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}} = -32,9\text{‰}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}} = -33,7\text{‰}$  comparats als dels piezòmetres S3 i S7 que tenen valors de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}} = -19,7\text{‰}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}} = -30,7\text{‰}$  al piezòmetre S3 i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}} = -27,6\text{‰}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}} = -29,3\text{‰}$  al piezòmetre S7.



**Figura 22.** Composició isotòpica dels compostos en ‰. En vermell el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}}$ , blau el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  i en verd el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DCM}}$

El primer plomall té el seu origen en un focus de contaminació situat prop del piezòmetre S3 i les composicions isotòpiques d'aquest plomall varien al llarg flux hidràulic a causa de probables processos de biodegradació (Capítol 7.1.2). Els valors isotòpics obtinguts al piezòmetre S3 són de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}} = -19,7\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}} = -30,7\text{‰}$  pel CF i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DCM}} = -39,9\text{‰}$ . Per altra banda es pot veure que hi ha un plomall que engloba els piezòmetres S7, S5 i en certa manera el S4 amb el seu focus proper al piezòmetre S7. Aquest plomall es caracteritza per una composició isotòpica de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}} = -27,6\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}} = -29,3\text{‰}$  al focus tot i que els processos de biodegradació estiguin canviant la

composició isotòpica del CF a la part profunda del piezòmetre. Analitzat els isòtops amb més detall es pot caracteritzar un plomall que engloba els piezòmetres S1 i S4 tenint la font al piezòmetre S1. Aquest plomall es caracteritza per tenir una  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}} = -32,9\text{‰}$  i una  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}} = -33,7\text{‰}$ .

El piezòmetre S4 pot estar influenciat per dues fonts de contaminació, per una banda la baixa concentració de CT al pou S1 i la composició isotòpica bastant semblant entre el S7 i el S4 fan pensar que el CT prové del S7, no obstant la composició tan empobrida en  $^{13}\text{C}$  del CF (-36,4‰) només es pot donar per processos de degradació del CT, fet que no sembla que hagi de ser gaire important perquè sinó el CT d'aquest piezòmetre hauria de tenir una composició isotòpica bastant enriquida en  $^{13}\text{C}$ , per tant, és més plausible que el CF vingui de la degradació del CT del S1 (-32,9‰) que no pas que ho faci del CF provinent del S7 (-27,6‰). Per avaluar l'origen de la contaminació al piezòmetre S4 s'ha calculat la composició isotòpica ponderada del C en els compostos orgànics dissolts. Aquesta es pot utilitzar independentment dels processos de biodegradació que tinguin lloc a l'aqüífer ja que se suposa que els plomalls es comporten com un sistema tancat, sempre i quan la degradació no arribi a produir  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  que pugui sortir del sistema, la composició isotòpica ponderada per les concentracions de tots els compostos hauria de conservar-se al llarg del plomall i ser igual que la composició inicial abans de la degradació (U.S. EPA 2008). La composició isotòpica ponderada s'ha calculat segons l'equació de balanç de masses

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{ini}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CT}} \cdot X_{\text{CT}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{CF}} \cdot X_{\text{CF}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{DCM}} \cdot X_{\text{DCM}} \quad \text{Eq. 8}$$

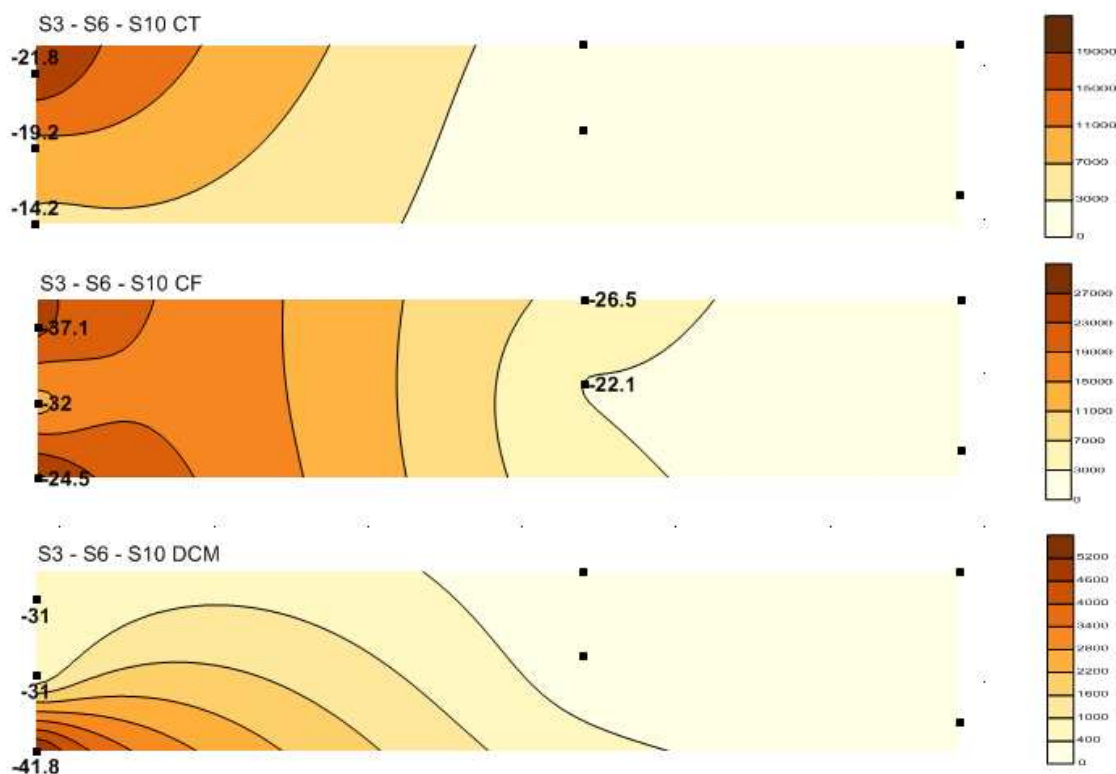
A la taula 2, es presenten els valors isotòpics ponderats calculats per a les diferents mostres al llarg del plomall S7/S1-S4-S5. La similitud de la  $\delta^{13}\text{C}$  ponderada del piezòmetre S4 amb el valor del piezòmetre S1, juntament amb la diferència amb les piezòmetres S7 i S5, sembla indicar que la contaminació del punt S4 prové predominantment del piezòmetre S1.

S1	-33,7‰
S7	-28,7‰
S4	-32,7‰
S5	-26,7‰

**Taula 2.**  $\delta^{13}\text{C}$  ponderada calculada a partir de l'equació nº 8 i les dades de l'Annex II.II.







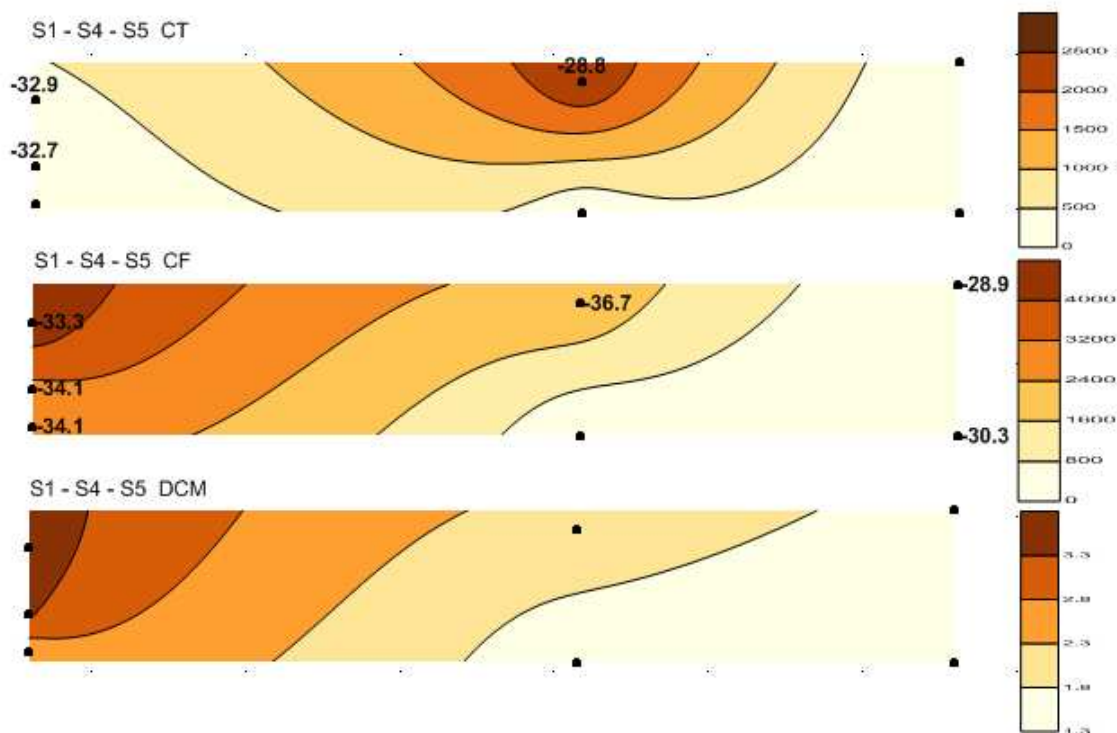
**Figura 24.** Distribució dels contaminants al llarg del plomall S3-S6-S10. Els valors de concentració estan en µg/L i els isotòpics en ‰. La interpolació s'ha fet amb el programa Surfer 8.

D'acord amb els valors isotòpics, al llarg del plomall S3-S6-S10, s'hi poden estar donant processos de degradació. Es pot observar que els valors del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  varien de -37,1‰ a -22,1‰ entre el valor més empobrit en  $^{13}\text{C}$  del S3 i el valor més enriquit del S6 (per al CT i el DCM la concentració fou massa baixa per analitzar la composició isotòpica al llarg del plomall). El mostreig a les diferents fondàries del piezòmetre S3 mostra com tots els compostos es van enriquant amb  $^{13}\text{C}$  en profunditat. Concretament es pot observar com en profunditat gran part del CT s'ha degradat a CF i a la vegada aquest CF es degrada a DCM explicant els valors enriquits de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}}$  i les altes concentracions de CF i DCM en profunditat. El valor del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  hauria de ser provablement més empobrit donat que, en gran part, prové del CT. Aquest fet pot explicar-se per la pròpia degradació del CF a DCM, fet que compensaria el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  obtenint els valors intermitjos (-24,5‰). Igualment no existeixen estudis d'estimació dels factors d'enriquiment pel CT o el CF, i moltes de les especulacions s'estan fent basant-se en el comportament isotòpic de compostos semblants (com el PCE, Hunkeler et al., 1999).

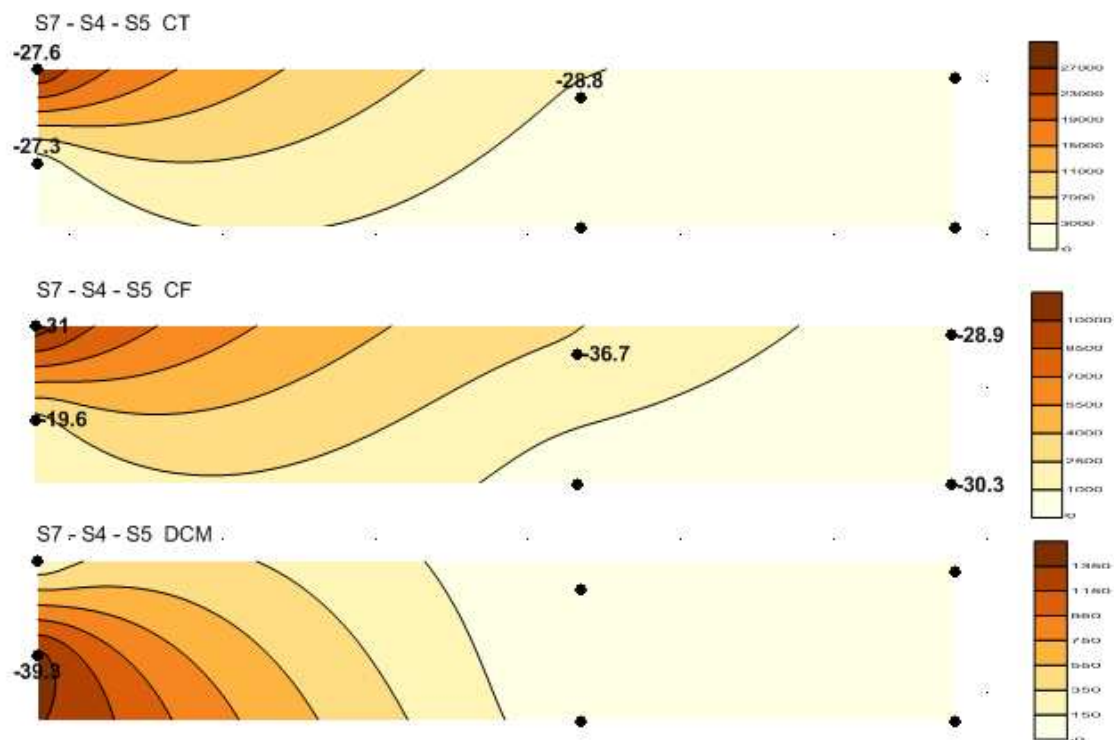
L'anàlisi del anions i els cations (Annexos II.III i II.IV) han permès determinar les condicions redox del sistema. La manca de  $\text{NO}_3^-$  als multinivells S3-11,5 i S3-15,5 lligada a la presència de  $\text{Fe}^{2+}$  i sobretot  $\text{Mn}^{x+}$  fa suposar que el manganès actua com a

receptor d'electrons i en alguns casos també ho fa el ferro. Al S3-19,5 ja no hi apareix Mn, les concentracions de Fe són molt més elevades i les concentracions de  $\text{SO}_4^{2-}$  són inferiors a la mitja, per tant, a nivell d'hipòtesis, es pot apuntar que molt probablement s'estan duent a terme processos de ferro-reducció o sulfato-reducció resultat coherent amb les anàlisis de Palau (2008). No es van poder analitzar les concentracions de nitrats als diferents nivells del piezòmetre S6 però la presència de  $\text{Mn}^{x+}$  a dos nivells sembla indicar que els acceptadors d'electrons són els nitrats, i en menor mesura el  $\text{Mn}^{x+}$ . Finalment, els dos nivells del piezòmetre S10 mostren una elevada concentració de nitrat, i per tant, en el cas de produir-se biodegradació, aquesta seria utilitzant els nitrats com acceptadors d'electrons o l'oxigen dissolt. Les anàlisis de Eh mesurades al camp, indiquen que al punt S3 hi ha les condicions més reductores amb valors entre -70mV i -90mV, mentre que a la resta de zones els valors oscil·len entre 0mV i 10mV al S6 i entre 90mV i 100mV al S10 i per tant teòricament, al S3 s'hi haurien d'estar donant processos de sulfato-reducció o ferro-reducció i al S6 i al S10 de Ferro-reducció o Manganès-reducció (Annex II.III).

Les dades del plomall S7/S1-S4-S5 s'han presentat en dos sèries de talls perquè tal com s'ha senyalat a l'apartat 7.1.1 es tracta d'un plomall que té dos focus diferents.



**Figura 25.** Distribució dels contaminants al llarg del plomall S1-S4-S5. Els valors de concentració estan en µg/L i els isotòpics en ‰. La interpolació s'ha fet amb el programa Surfer 8.



**Figura 26.** Distribució dels contaminants al llarg del plomall S7-S4-S5. Els valors de concentració estan en  $\mu\text{g/L}$  i els isotòpics en ‰. La interpolació s'ha fet amb el programa Surfer 8.

En el plomall S7/S1-S4-S5 es poden apreciar tènues processos de degradació exceptuant al focus (piezòmetre S7) a on tenen lloc processos de degradació importants (fig. 25). Al piezòmetre S4 el CF té un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  baix (-36‰) que és explicable si es considera que el CF prové de la degradació del CT però tal com s'ha dit a l'apartat 7.1.1 aquest CT només pot provenir del S7 perquè el punt S1 no té prou concentració en aquest compost (figura 25). Els valors isotòpics del piezòmetre S5 mostren que la contaminació prové del piezòmetre S7 sense patir cap procés de degradació, només transport i dilució. El piezòmetre S7, sobretot en profunditat, s'hi estan produint processos de degradació importants que s'aprecien especialment en el CF el qual té una composició isotòpica molt més enriquida que al nivell 9,5 del mateix piezòmetre (-19,5‰ i -31,0‰ respectivament). La concentració elevada de DCM en aquest punt també apunta en el mateix sentit (1421  $\mu\text{g/L}$ ).

La concentració dels anions i dels cations indiquen que molt probablement els microorganismes estan fent servir el  $\text{NO}_3$  com acceptador d'electrons a la part superficial del piezòmetre S7, i el  $\text{Mn}^{+x}$  a la part profunda. En els piezòmetres S1 i al S4 en superfície la concentració de nitrat encara es força elevada (fins a 77mg/L i 153mg/L respectivament), i per tant es pot deduir que no hi ha processos de degradació importants en aquests punts. En canvi a la part baixa del punt S4 no hi ha

nitrats però sí que la concentració de  $Mn^{+x}$  és de 0,43 mg/L. Aquest fet fa suposar que la baixa concentració de contaminants per sota de 60 µg/L és deguda a processos de degradació, si bé no es poden descartar els processos de dilució per transport o infiltració d'aigües prístines. Finalment, el piezòmetre S5 té una concentració de nitrats per sota de la detecció de l'aparell però tampoc hi ha presència de  $Fe^{2+}$  ni  $Mn^{+x}$  i per tant, en cas de estar tenint lloc processos de degradació, el nitrat hauria de ser el receptor d'electrons.

Per tal d'obtenir més informació sobre els processos de biodegradació s'ha determinat la composició de  $\delta^{13}C$  del Carboni Inorgànic Dissolt (CID). La concentració de CID a les mostres estudiades oscil·la entre 180mg/L i 1000mg/L tot i que la majoria de les mostres presenten una concentració compresa entre 180mg/L i 575mg/L. Respecte a la composició isotòpica totes les mostres tenen un  $\delta^{13}C$  compresa entre -12,9‰ i -16,7‰.

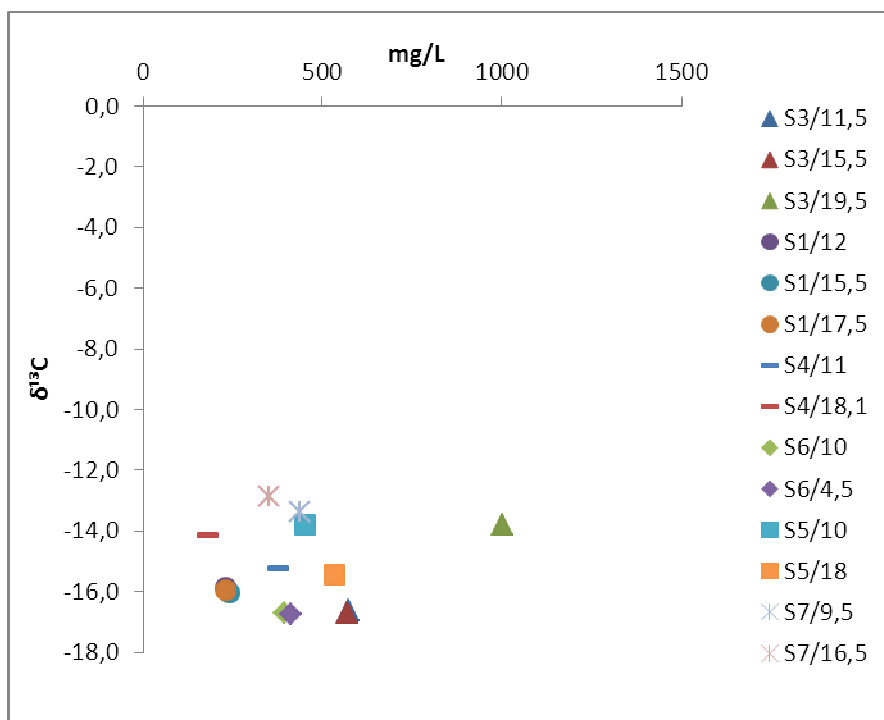


Figura 27. Concentració de CID vs. composició isotòpica.

Els processos de biodegradació de compostos organoclorats en els seus últims estadis produeixen  $CO_2$  i per tant haurien d'augmentar les concentracions del CID i afectar a la composició isotòpica del carboni d'aquests compostos. El CID que pogués provenir de la degradació d'aquests compostos hauria de presentar valors més empobrits en  $^{13}C$  i per tant fer baixar el valor del  $\delta^{13}C_{CID}$  total. No obstant, les  $\delta^{13}C$  de les mostres estudiades corresponen als esperables per el carboni inorgànic dissolt a una aigua de pHs entre 6,5 a 7,3 (-18‰ a -14‰) (Clark i Fritz 1997). Aquest fet pot explicar-se per diversos motius: a) per la gran aportació de carboni dels carbonats de

l'aquífer que faria elevar la composició isotòpica del CID a valors més enriquits ja que aquests tenen una composició isotòpica (propera a 0‰) més rica en  $^{13}\text{C}$  que el  $\text{CO}_2$  potencialment provinent dels processos de biodegradació; b) que la quantitat de CID provinent de la degradació dels compostos organoclorats sigui despreciable en comparació de l'aportat per els carbonats i els sòls húmics; c) finalment una altra explicació podria ser que els processos de degradació no arribin més enllà del cis-DCE o del DCM.

Tot i que no tenim dades que senyalin canvis a la composició isotòpica del CID es poden apreciar algunes tendències:

- Al piezòmetre S5 les dos mesures estan per sobre del -16‰ (que per un pH de 6,9 seria l'esperable), però es veu una clara tendència de disminució del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  a la vegada d'un augment dels carbonats quan es miren les mostres més profundes.
- Al piezòmetre S6 tots els valors són constants però estan per sota del que seria esperable pel pH
- La contaminació del piezòmetre S4 està concentrada als nivells més superficials i aquests mateixos nivells són els que tenen la  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  més empobrits i una concentració molt més enriquida de carbonats en comparació al nivell més superficial.
- Tant el pH del S1 com el del S3 està al voltant de 7,3 i per tant, els valors obtinguts estan dins els esperables (tot i les altes concentracions de carbonats que s'observen).
- Els  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  dels piezòmetres del S7 són els més enriquits de tot el mostreig (-12,9‰ i -13,4‰) i no es pot observar cap tendència significativa en aquests punts.

Al no ser els resultats de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  concloents, a la segona campanya de camp no es van dur a terme aquests anàlisis i es va donar preferència a les anàlisis isotòpiques de compostos orgànics específics.

## 7.2 Rases

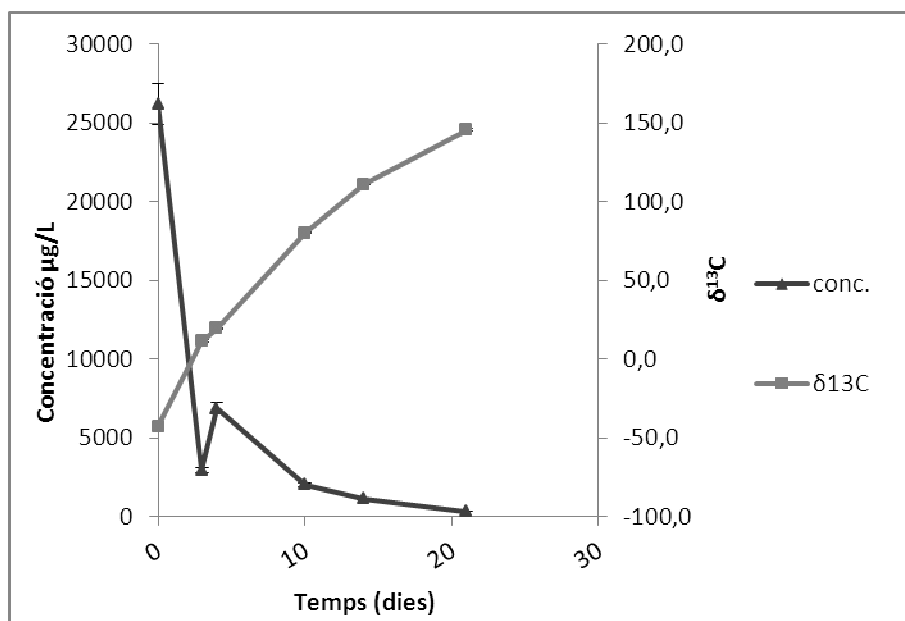
### 7.2.1 Experiments

Els dos experiments han servit per analitzar l'eficiència potencial de les rases per tal de degradar els compostos organoclorats així com per determinar els possibles desencadenants de la degradació.

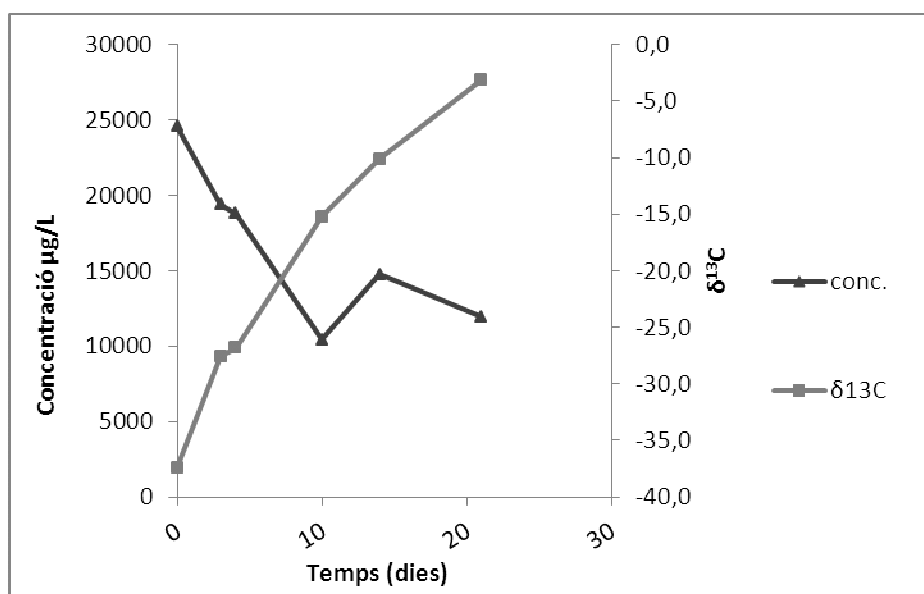


### 7.2.1.1 Experiment 1

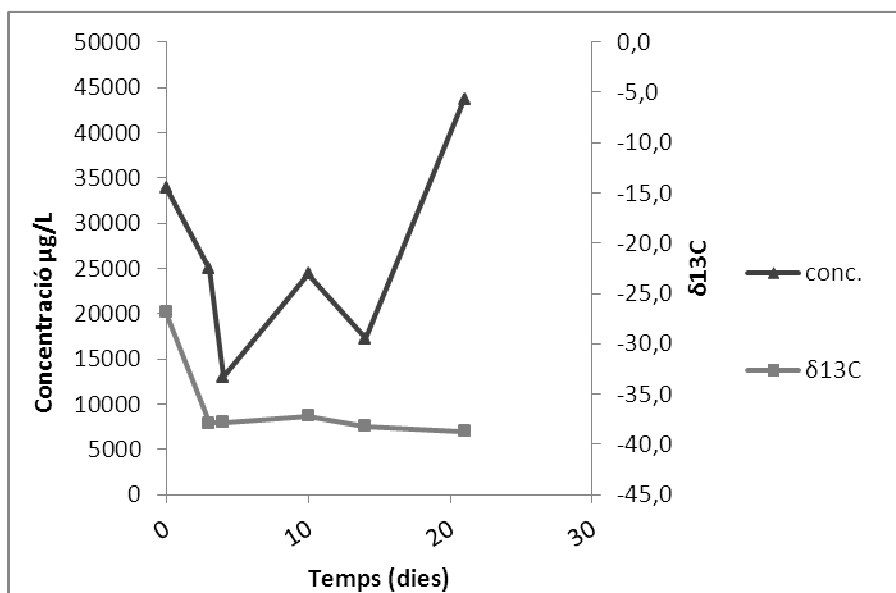
L'eficiència més gran de la degradació del CF ha estat en presència de formigó (d'un 98,7% fig. 28), mentre que amb aigua basificada amb CaOH l'eficiència de degradació, ha estat menor (51,4% fig. 29), i en presència de runa urbana no hi ha hagut disminució del contaminant. En aquest darrer cas la concentració ha disminuït per posteriorment presentar un retorn als valors inicials (fig. 30).



**Figura 28.** Evolució de la concentració i del  $\delta^{13}C_{CF}$  en presència de formigó.



**Figura 29.** Evolució de la concentració i del  $\delta^{13}C_{CF}$  en presència d'aigua basificada.



**Figura 30.** Evolució de la concentració i del  $\delta^{13}C_{CF}$  en presència de runa.

En els experiments amb formigó s'ha destruït pràcticament tot el contaminant i aquest procés ha produït un augment del  $\delta^{13}C_{CF}$  de 188,6‰ mostrant clarament que es produeixen processos de degradació abiòtica. És important indicar que a les mostres en presència de formigó al dia 4 es va constatar un augment de la concentració que no va generar cap canvi a la tendència de les composició isotòpica i que, per tant, només pot ser relacionat amb processos de sorció/desorció. En presència d'aigua amb un pH alcalí s'han donat processos de degradació ja que la disminució de la concentració de CF va acompanyada de un increment en la  $\delta^{13}C$ , malgrat tot, no s'han aconseguit els mateixos nivells d'eficiència de descontaminació del formigó. En canvi, la presència de runa no ha fet disminuir la concentració de cloroform tot i que hi han hagut molts canvis de concentració al llarg del temps no s'han modificat les signatures isotòpiques del CF, només s'ha vist afectat el primer mostreig i es considera que ha estat a causa de que el pH era més elevat i que hi va haver bastant temps entre la preparació de la mostra i l'anàlisi isotòpica (donant-se els mateixos processos que en l'experiment amb ambient alcalí). Aquests valors fan suposar que canvis de concentració estan produïts per processos de sorció desorció.

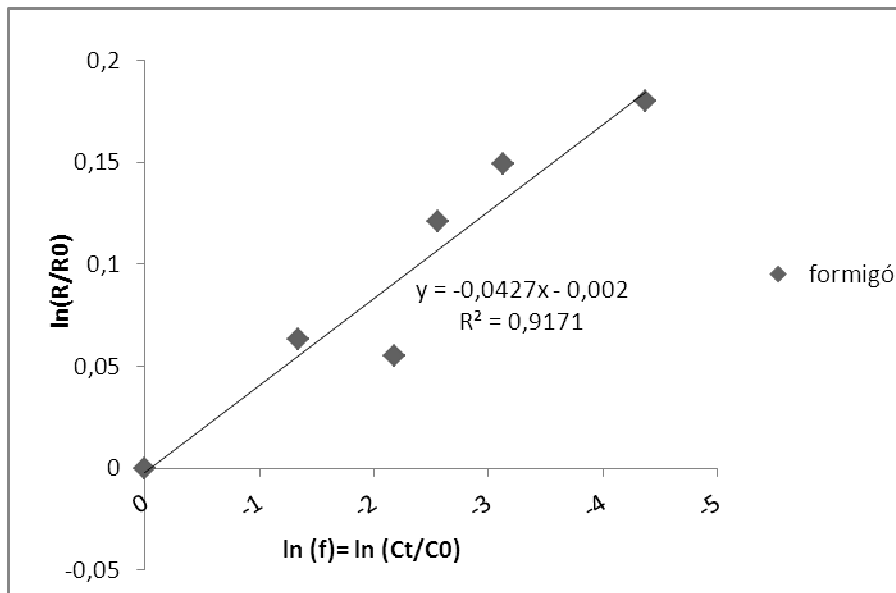
La ineficàcia de l'experiment amb runa pot explicar-se pel fet de que al tractar-se de runa real, el ciment del formigó hauria d'estar força carbonat, i per aquest motiu el valor de pH de la solució pot ser un bon indicador. En els experiments amb runa el pH sempre va estar amb uns valors al voltant d'11 (Annex III.I) mentre que l'experiment



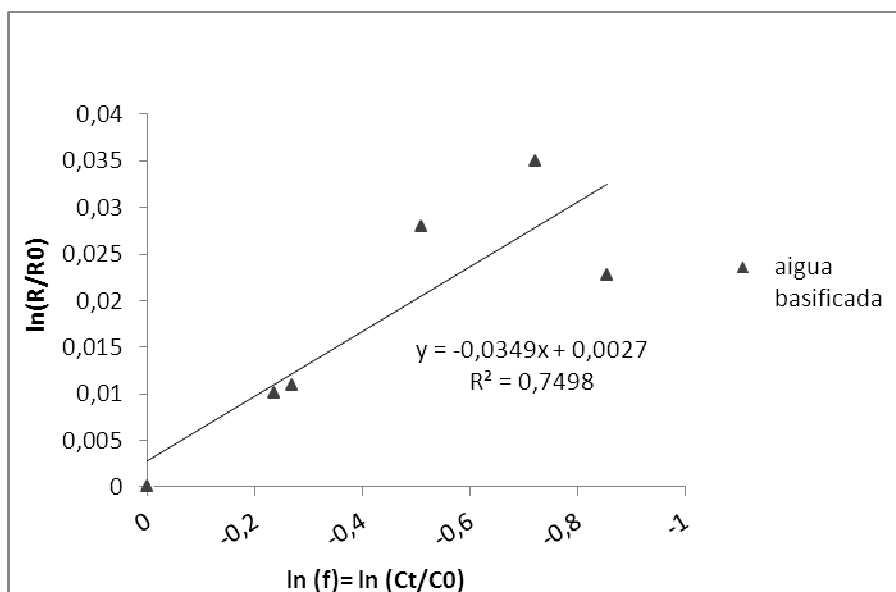
amb formigó el pH sempre es va mantenir més elevat, fins i tot que el d'aigua basificada (12,97 i 12,26 respectivament). L'absència de degradació de l'experiment amb runa es podria justificar possiblement per la falta d'un pH adequat perquè es donessin els processos de degradació.

Les mostres de formigó són les úniques que s'hi ha trobat ferro dissolt tot i que en quantitat molt petites (Annex III.II), no s'ha pogut, per tant, determinar la importància d'aquest element en els processos de degradació abiòtica.

Les anàlisis de  $\delta^{13}\text{C}$  de les mostres en presència de formigó i d'aigua basificada han permès obtenir les constants de fraccionament isotòpic, amb un valor de  $\epsilon = -42,8 \pm 0,2$  i  $\epsilon = -34,9 \pm 0,3$  amb un coeficient de correlació de  $R^2 = 0,92$  i  $R^2 = 0,75$  respectivament per la degradació del CF. Cal destacar la poca correlació de l'experiment en aigua basificada.



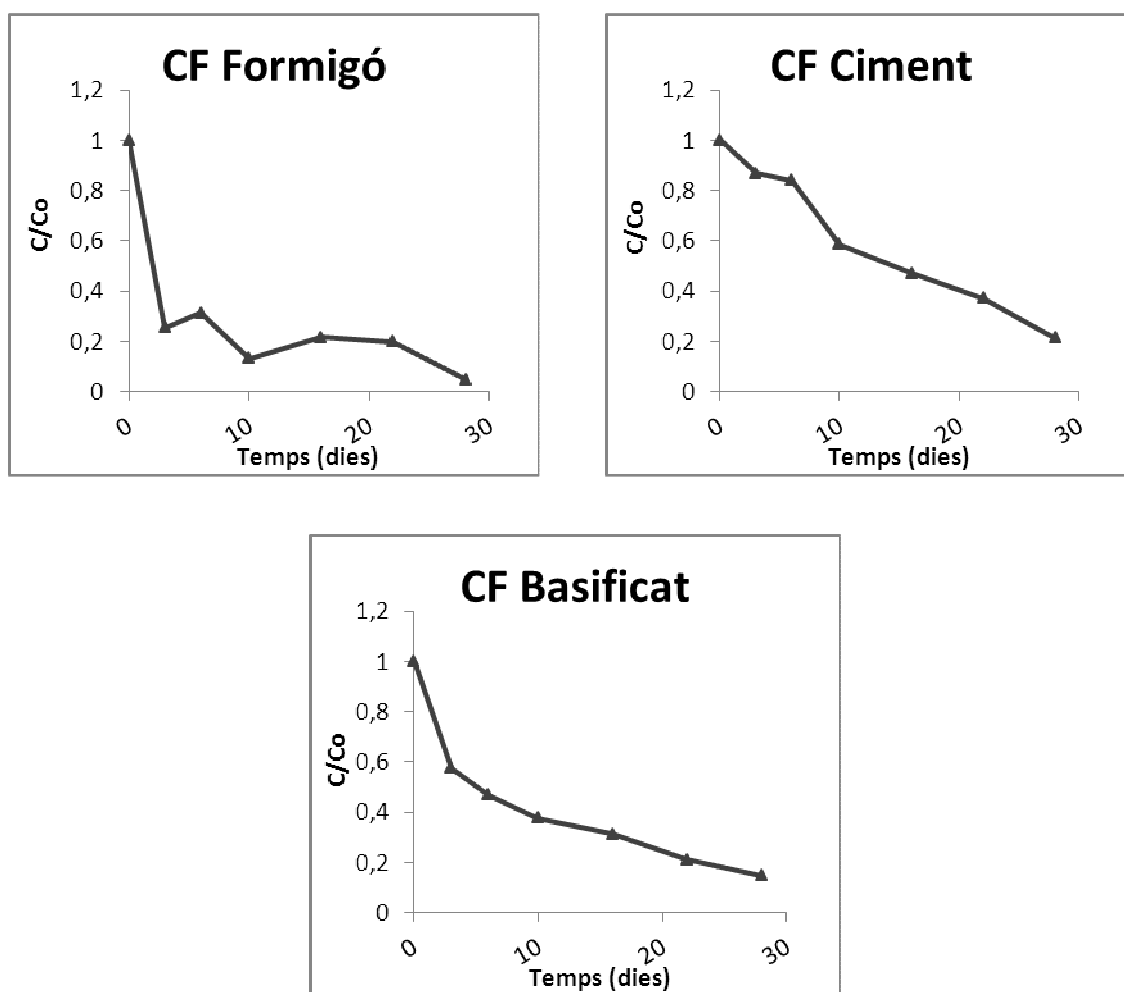
**Figura 31.** Equació de Rayleigh per les mostres en presència de formigó.



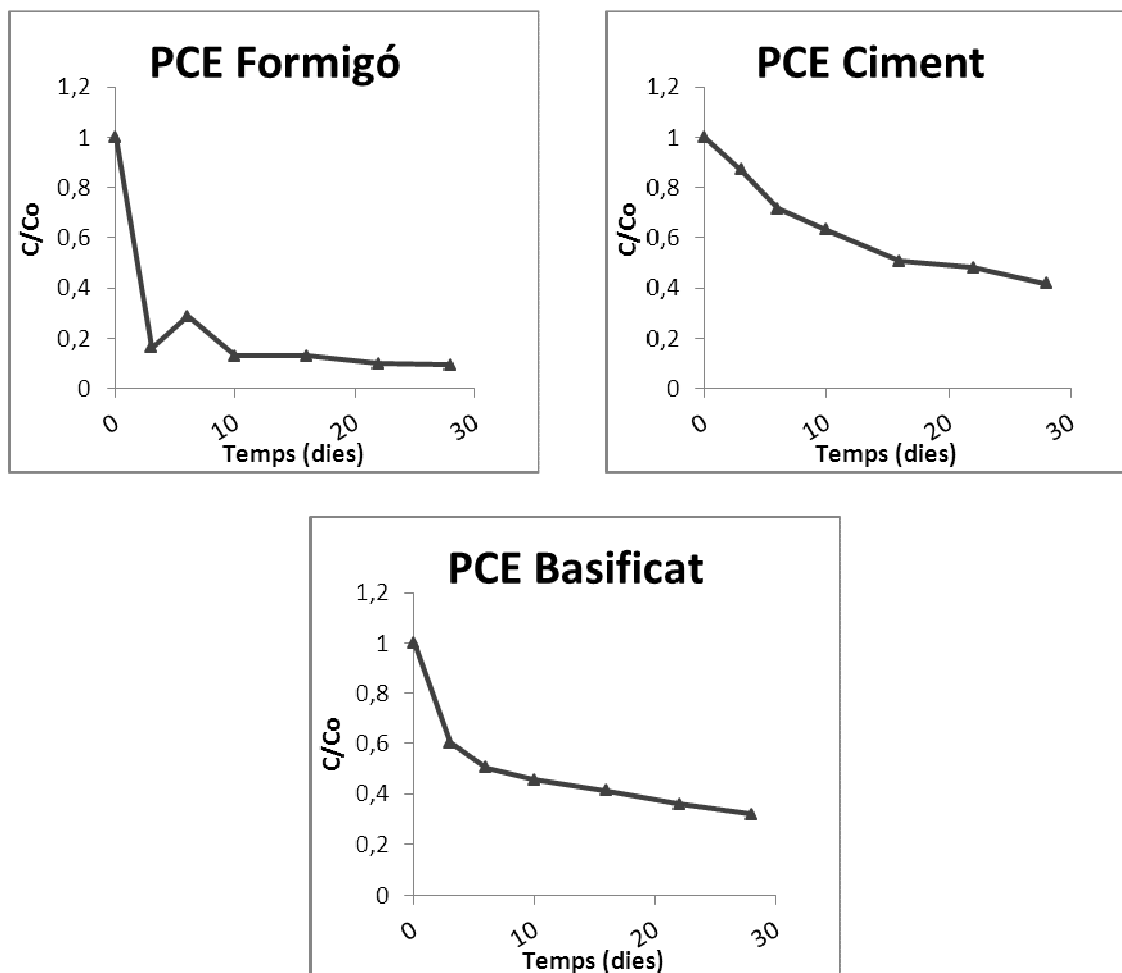
**Figura 32.** Equació de Rayleigh per les mostres en presència d'aigua basificada.

### 7.2.1.2 Experiment 2

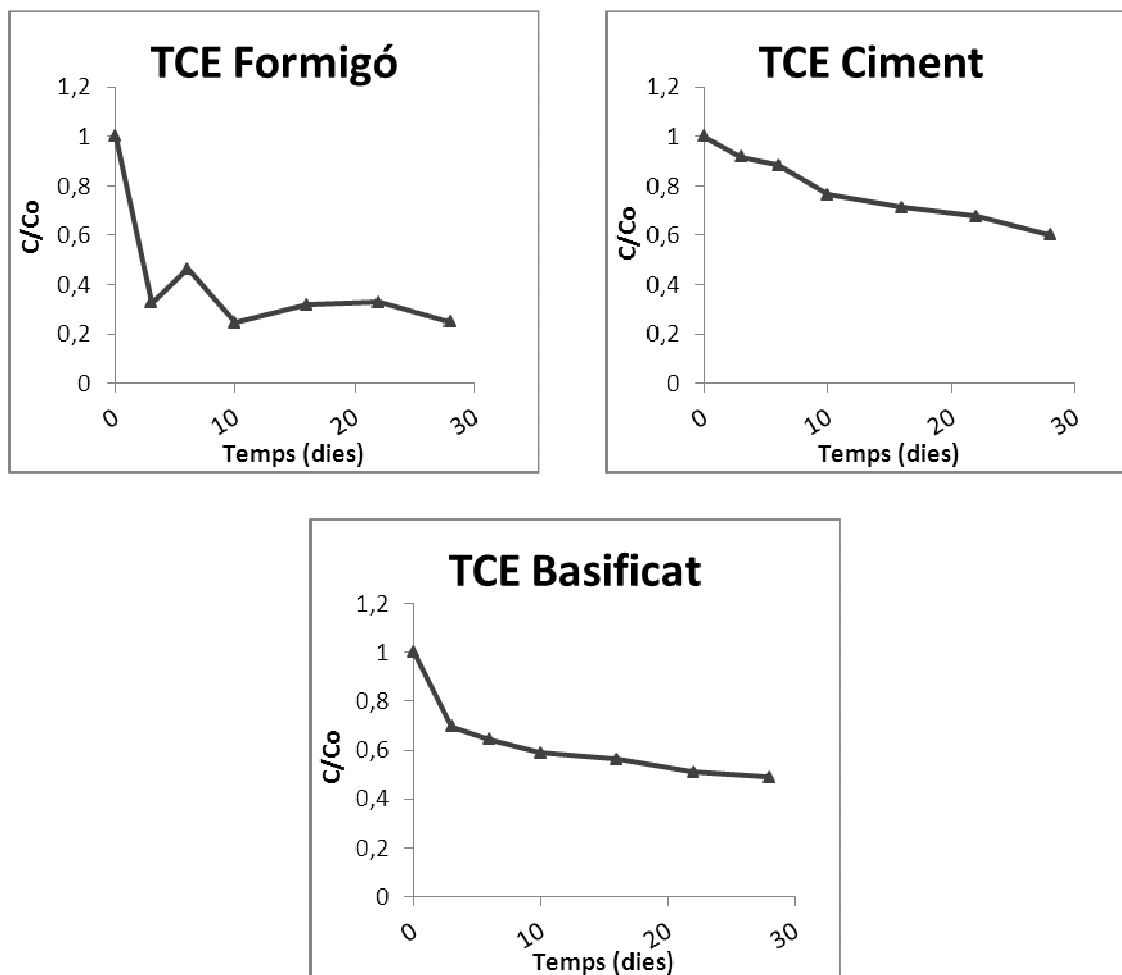
Tots els compostos analitzats han tingut els màxims de degradació en presència de formigó i ha estat el CF el que s'ha degradat més (95%). La degradació dels altres compostos ha estat d'un 90% pel PCE, un 75% pel TCE i un 64% pel cis-DCE. És important indicar que la majoria de compostos en presència de formigó mostren un augment de concentració al dia 6 de l'experiment que segurament està associat a processos de desorció. Per tant, cal tenir present que la disminució del contaminant durant els primers dies també està relacionada amb processos de sorció d'aquests a la matriu. A la figura 33 es mostren les variacions de concentració al llarg del temps dels diferents compostos en els diferents ambients.



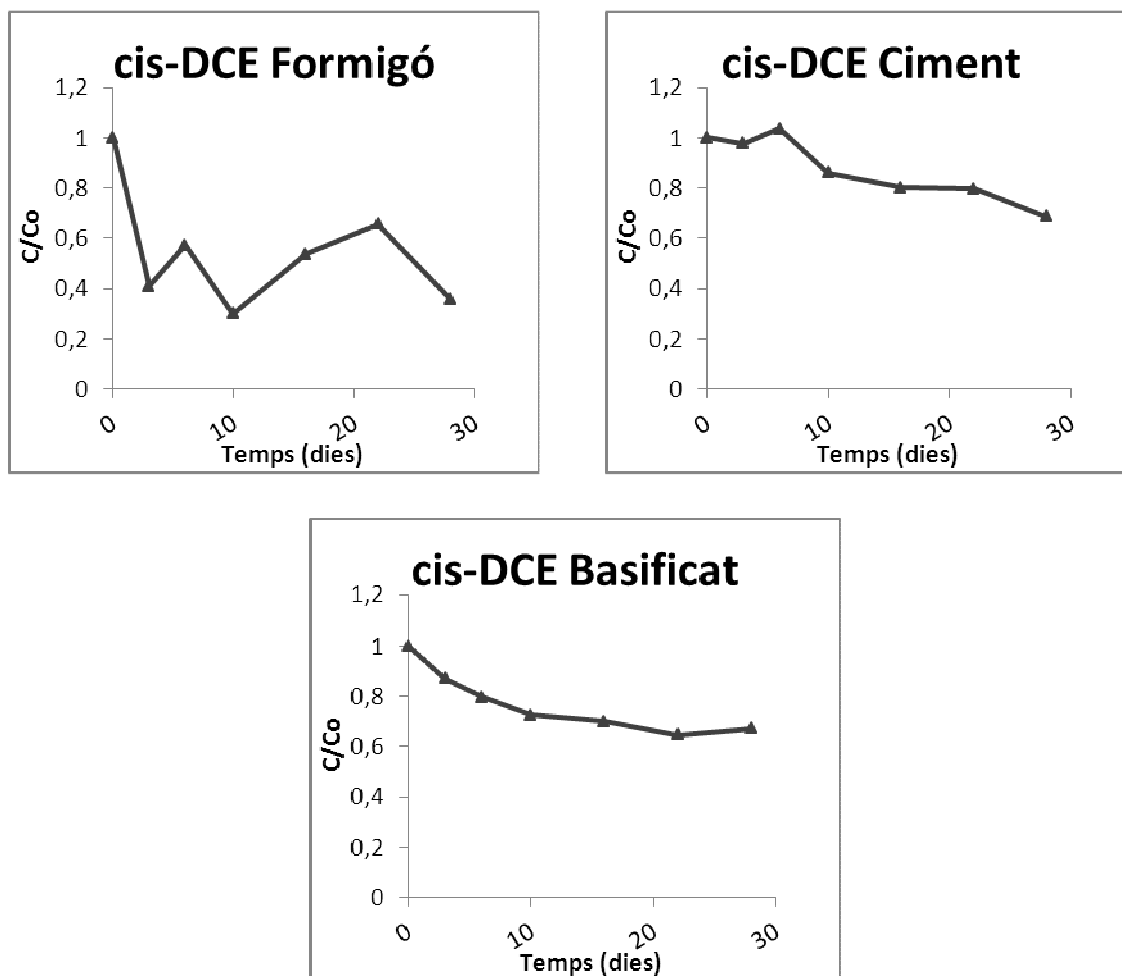
**Figura 33.** Degradació del CF en els 3 ambients.



**Figura 34.** Degradació del PCE en els 3 ambients.



**Figura 35.** Degradació del TCE en els 3 ambients.



**Figura 36.** Degradació del cis-DCE en els 3 ambients.

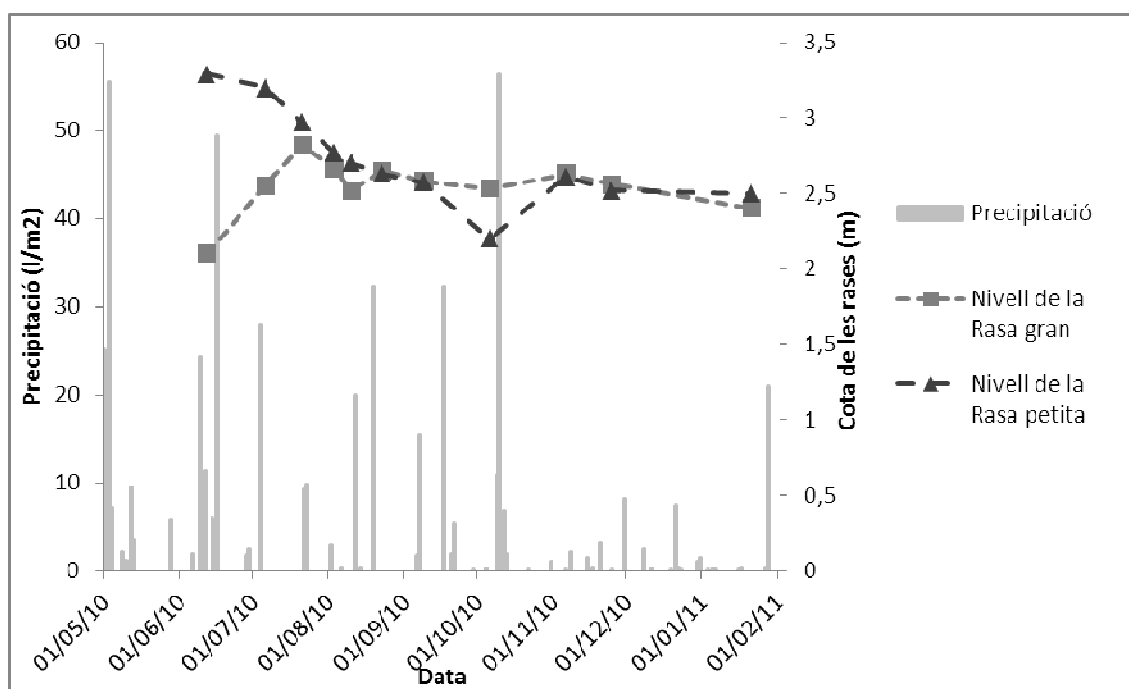
Aquest segon experiment permet concloure que els processos que degraden el cloroform també són eficaços amb els altres compostos. El fet que els nivells d'eficiència pel CF en aquest experiment siguin equiparables als del primer experiment permet concloure que no hi ha competència entre els diferents contaminants ja que la presència de varis contaminants alhora no afecta a la capacitat de degradació a pH alcalí.

L'eficiència de la degradació és més elevada per al formigó, després per un ambient basificat i finalment per la presència de ciment (Annex III.III). El pH més elevat el té el formigó (12,60), després l'ambient alcalí (12,54) i per últim, el ciment (12,50). Per tant, tot i que els canvis de pH són menors, sembla que hi ha una relació important entre el pH i el grau de degradació. No s'ha pogut apreciar l'efecte catalitzador del Fe ja que el ciment també hauria d'haver estat afectat per aquest i els valors de degradació són notablement més baixos que el formigó i que l'ambient basificat.

Cal destacar la importància dels processos de sorció/desorció. Si bé els processos de sorció queden emmascarats per la degradació, en disminuir la massa de contaminant per degradació, la desorció al 6e dia de l'experiment amb formigó queda pales per l'increment de concentració. Aquests processos de sorció/desorció són presents, en menor intensitat en l'experiment amb ciment i nuls en presència d'aigua basificada (sense material sòlid).

## 7.2.2 Pluviometria

Durant el període estudiat les dues rases es van comportar de maneres diferents (figura 37). La situada al costat del piezòmetre S3, coneguda com "rasa gran" (fig 8) va experimentar períodes de augment i disminució de la cota del nivell d'aigua per acabar establint-se a una cota de 2,60m i la coneguda com "rasa petita" (fig. 8) situada al costat del piezòmetre S1 va experimentar un període de disminució de la cota molt llarg seguit per un augment i una estabilització a una cota de 2,55m.



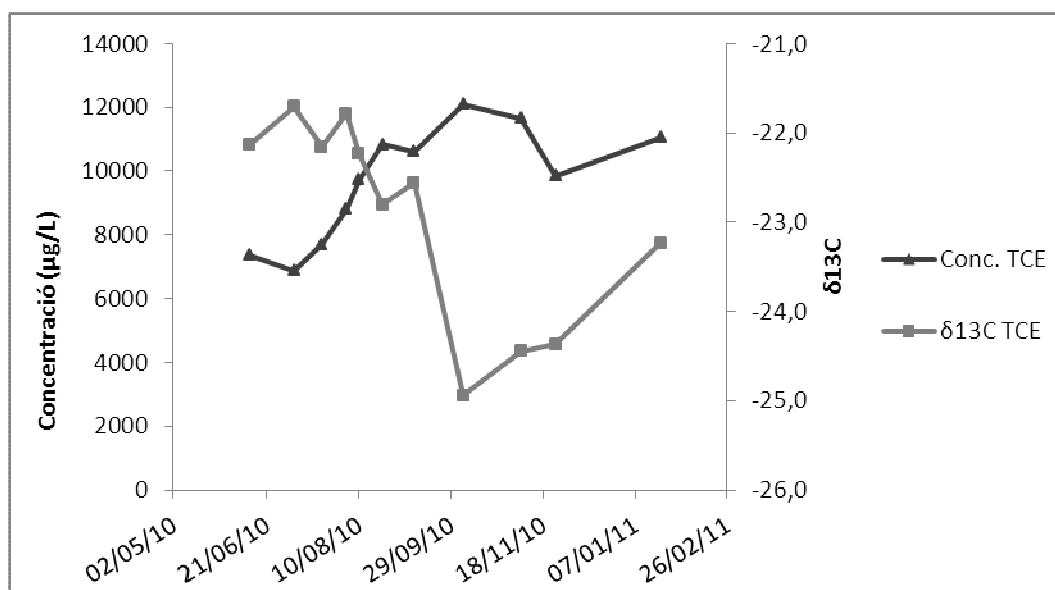
**Figura 37.** Precipitacions i variacions de les cotes de les rases.

Tenint en compte que la permeabilitat hidràulica al voltant del S3 és el doble que la del S1 (Palau, 2008) fa suposar que els nombrosos canvis de cota que pateix la rasa gran són deguts a que es veu més afectada pels canvis del nivell piezomètric de l'aqüífer en relació a la rasa petita que reacciona més lentament.

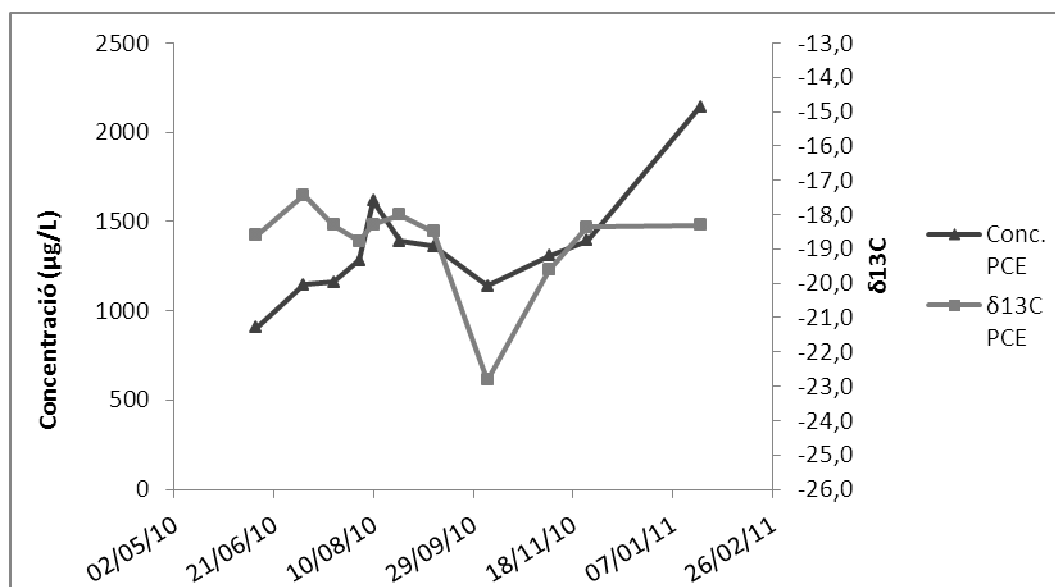
## 7.2.3 Concentració i isòtops

### 7.2.3.1 Rasa gran

Les concentracions de TCE i PCE dissolts a la rasa gran mostren una variació entre valors de 6868 µg/L i 12097 µg/L pel TCE i 906 µg/L i 2143 µg/L pel PCE durant el període de mostreig. Per contra la composició isotòpica es manté bastant constants (exceptuant la mostra del 06/10) amb uns valors del  $\delta^{13}\text{C}$  que oscil·len entre -21,7‰ i -22,5‰ pel TCE i -17,4‰ i -18,8‰ pel PCE (fig 39 i 40 respectivament).



**Figura 39.** Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del TCE a la rasa gran.

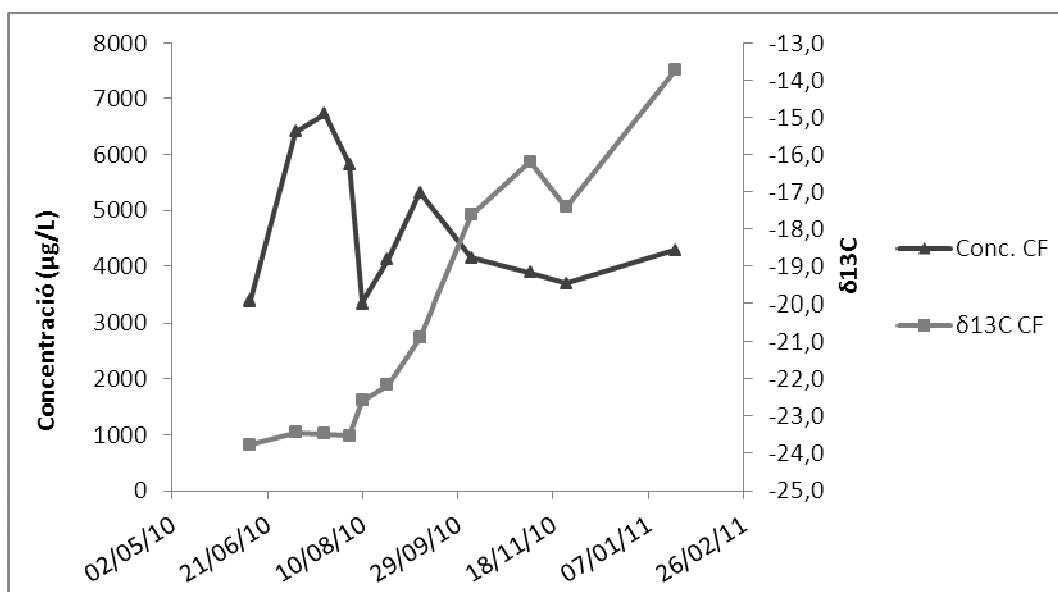


**Figura 38.** Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del PCE a la rasa gran.

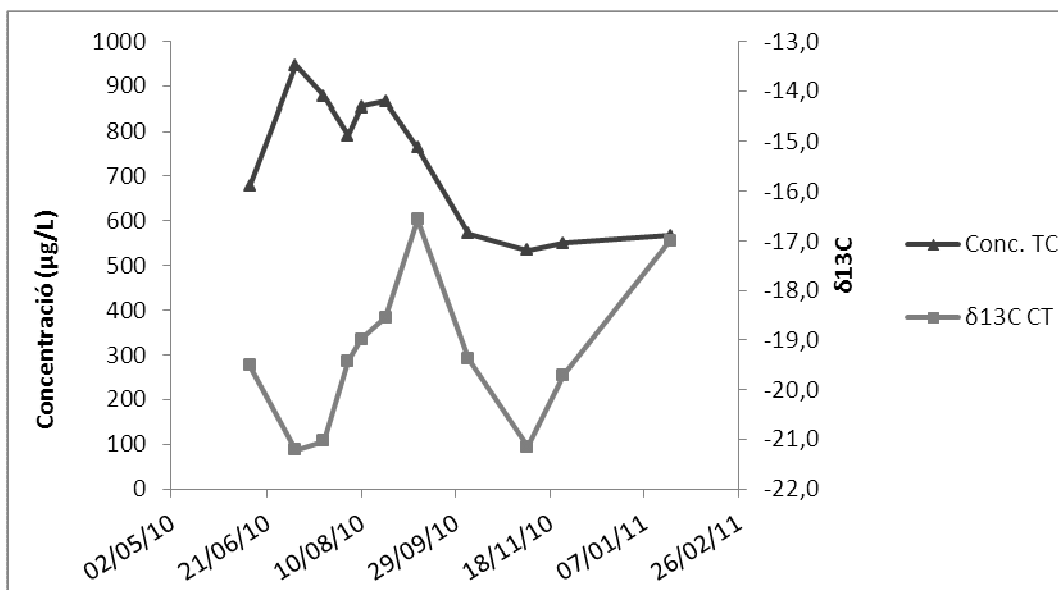
Tal com hem vist a l'apartat anterior, els processos de degradació per hidròlisi alcalina produeixen fraccionament isotòpic al cloroform i el compost residual evoluciona vers valors més elevats de  $\delta^{13}\text{C}$ . Per tant es d'esperar un comportament similar per a la degradació per hidròlisi alcalina de del PCE i TCE en ambients com el de les rases. L'evolució de la concentració i la  $\delta^{13}\text{C}$  de cada compost, no mostra que s'estiguin donant processos de degradació d'aquestes contaminants, al contrari els valors tenen puntualment (06/10) un empobriment sobtat, contràriament al que s'esperaria en cas de que els processos de degradació fossin importants. El comportament antitètic de la concentració i composició isotòpica del TCE, indica clarament l'entrada de contaminant amb una empremta isotòpica molt diferent  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}} = -24,9\text{‰}$ . No obstant el comportament per al PCE no mostra canvis significatius de concentració (a la data que es produeix el canvi composició isotòpica hi ha un augment de 1490  $\mu\text{g/L}$  del TCE però no hi ha canvis al PCE) que justifiquin una entrada massiva de contaminant amb un  $\delta^{13}\text{C}$  lleugerament diferent. S'ha descartat l'error humà i el dels aparells perquè ni el CF ni el CT s'han vist afectats per aquesta variació del  $\delta^{13}\text{C}$ . Posteriorment el  $\delta^{13}\text{C}$  del PCE recupera ràpidament el valor inicial i el TCE augmenta però al final dels mostresos no l'arriba a recuperar. Una hipòtesis de treball pot ser la connexió entre rasa i aqüífer, fet que permetria explicar la constància del valor del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}$  a la majoria de mostres i que els valors tan empobrits del 06/10 provenguin de la incorporació de contaminant provinent de la ZNS. Per defensar aquesta hipòtesis es té en compte que el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}$  de la rasa és molt semblant al piezòmetre més proper aigües amunt (S8) (Annex II.II), que els bidons de contaminants trobats al llarg de tota la zona d'estudi tenien un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}$  molt empobrit (Annex II.II), que aquest pic es produeix a la tardor (època en que la evapotranspiració és menor) i que el propietari dels terrenys va llaurar la zona en aquestes dates (facilitant la percolació de l'aigua provinent de les precipitacions).



Per contra, els canvis de concentració i de la composició isotòpica del CT i del CF són més importants i constants comparats als del TCE i el PCE (fig. 40 i 41). Els valors varien de -23,4‰ fins a -13,7‰ pel CF i de -21,2‰ fins a -16,5‰ pel CT. Les concentracions varien durant dos episodis amb tendència a estabilitzar-se a partir del 06/10. Com s'ha pogut veure als experiments, el fraccionament del CF pot ser molt gran (187‰) indicant que petits canvis de concentració associats a processos de degradació abiòtics poden produir canvis importants a la composició isotòpica com els observats al CF i pel CT.



**Figura 41.** Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del CF a la rasa gran.

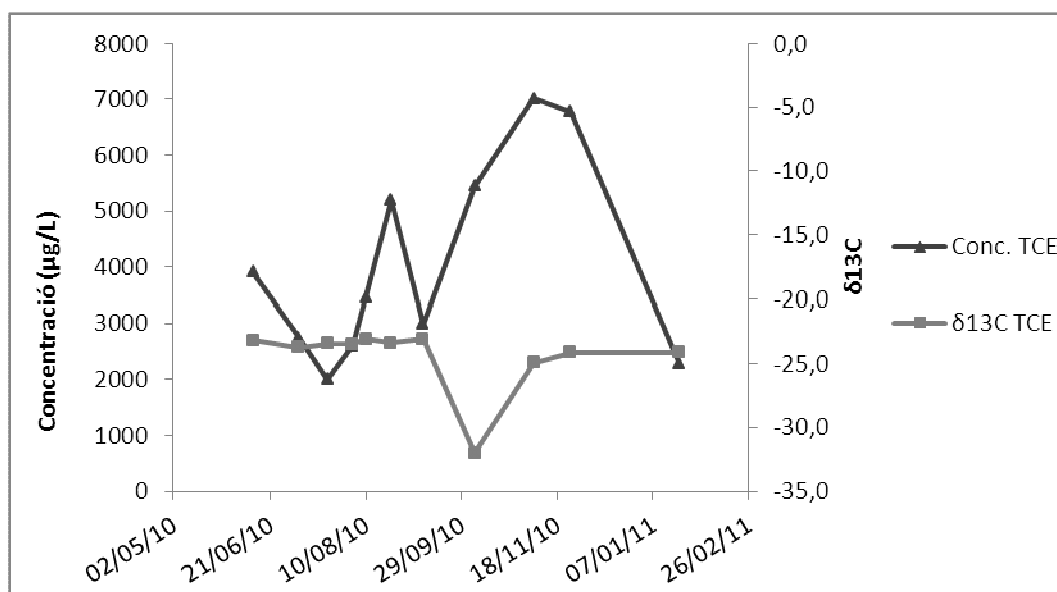


**Figura 40.** Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del CT a la rasa gran.

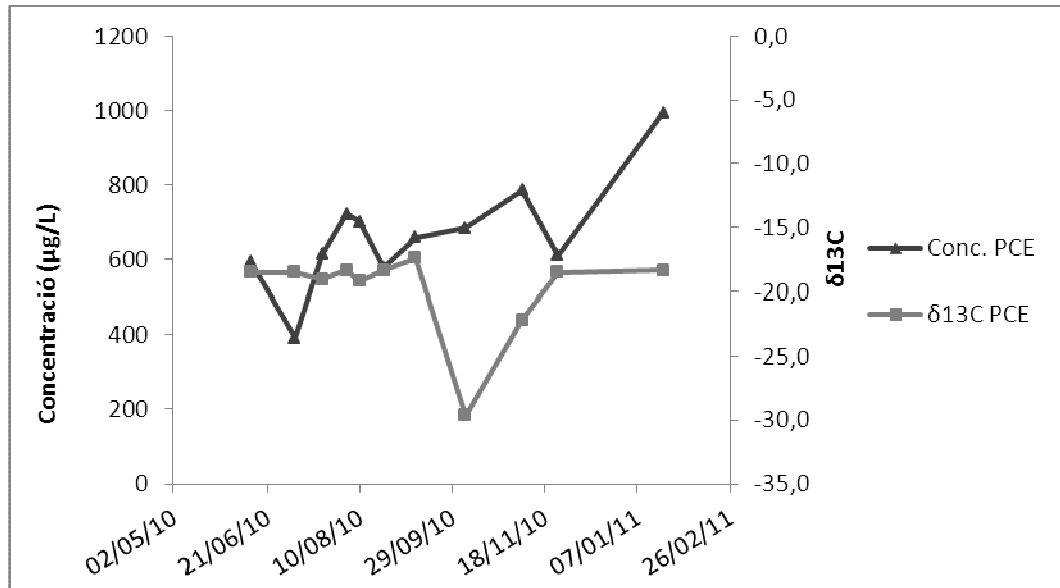
L'evolució de les concentracions del CF i del CT, però sobretot les variacions del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  i del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}}$  mostren que hi ha entrada continua de contaminant a la vegada que hi ha processos de degradació. Els valors tan enriquits del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  al final dels mostres no es troben a cap altre punt de l'aqüífer i si és té en compte que els processos de degradació abiòtica en un ambient com el de la rasa produeixen fraccionament isotòpic es pot concloure que a la rasa gran s'hi estan produint processos de degradació abiòtics. En quan al CT no hi ha proves que aquests processos produeixin fraccionament a causa que els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  no arriben a tenir valors significativament més enriquits que els determinats a l'aqüífer, igualment és d'esperar que es comporti igual que el CF. Un model conceptual per explicar els processos podria ser que quan les entrades de contaminant predominen el  $\delta^{13}\text{C}$  s'empobreix o s'estanca i en canvi quan els processos de degradació predominen enriqueixen el  $\delta^{13}\text{C}$ .

### 7.2.3.2 Rasa petita

Igual que a la rasa gran, s'observen grans canvis de concentració dels diferents contaminants mentre que la  $\delta^{13}\text{C}$  es manté constant pel PCE i el TCE, amb uns valors de -18,5‰ pel PCE i de -23,4‰ pel TCE i amb unes variacions inferiors al 0,5‰. Un altre cop al 06/10 els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  mostren un empobriment d'un 9‰ en ambdós compostos.



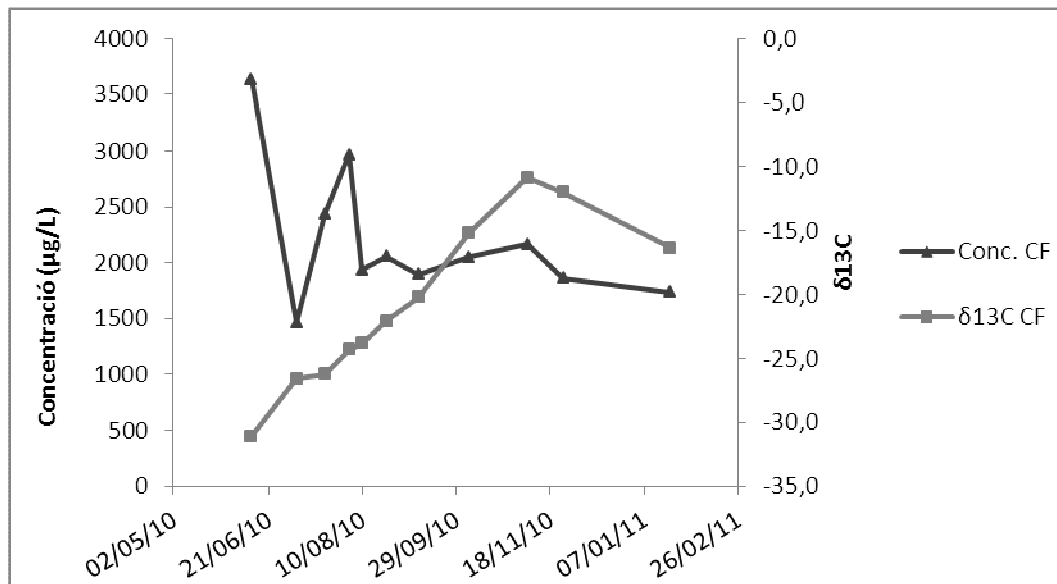
**Figura 42.** Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del TCE a la rasa petita.



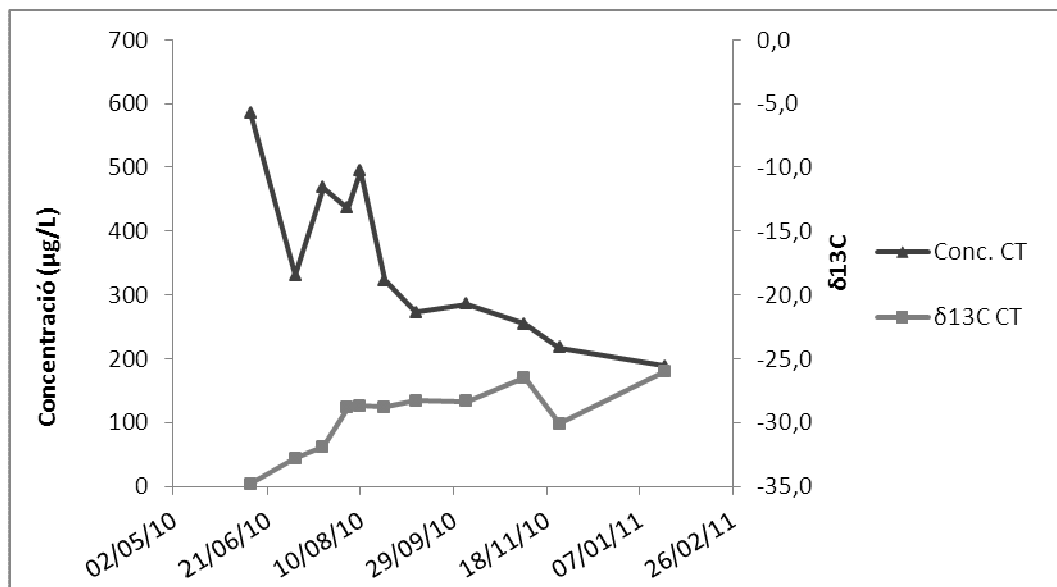
**Figura 43.** Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del PCE a la rasa petita.

Els canvis de concentració mesurats es poden relacionar a l'entrada i sortida de contaminants associats a l'aigua de l'aqüífer, i minoritàriament, a processos de sorció/desorció ja que no s'aprecien canvis destacables al  $\delta^{13}\text{C}$  exceptuant al del dia 06/10. Igual que a la rasa gran, l'important canvi de la composició isotòpica d'aquests compostos ha estat associat a l'entrada de contaminant amb valors de  $\delta^{13}\text{C}$  més empobrits. El fet que el PCE tardi més a recuperar els valors normals fa pensar que s'està donant un procés de substitució del contaminant empobrit en  $^{13}\text{C}$  del 06/10 pel provinent de la font inicial amb el  $\delta^{13}\text{C}$  al voltant de -19‰ i per tant recolza la teoria que la rasa està d'una certa manera connectada a l'aqüífer.

Les anàlisis de concentració del CF i del CT mostren variacions importants fins que s'estabilitzen en valors bastant inferiors als inicials. Els valors isotòpics, en canvi, mostren un enriquiment continuat fins al 06/11 quan canvia la tendència i s'empobreix.



**Figura 44.** Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del CF a la rasa petita.



**Figura 45.** Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del CT a la rasa petita.

El comportament del CF i del CT és semblant entre ells però diferent al del TCE i del PCE. El CF té un augment continuat del  $\delta^{13}\text{C}$  que molt probablement estan associats a processos de degradació abiòtica per hidròlisi alcalina incentivada per la runa urbana, a més, si s'analitza la concentració es pot veure que tot i els processos de sorció/desorció la tendència és de disminuir la concentració. A partir del 06/11 hi ha una disminució del  $\delta^{13}\text{C}$  que probablement correspon a l'entrada de contaminant nou provinent de la recarrega amb un  $\delta^{13}\text{C}$  més baix. En quan al CT es pot veure un augment del  $\delta^{13}\text{C}$  a l'inici indicant que predomina la degradació abiòtica, després s'estanca a un valor de -28,8‰ (exceptuant el dia 09/11) mostrant un equilibri entre l'entrada de contaminant i la degradació.

El fet que s'estiguin produint processos de degradació abiòtics dels compostos clorats del metà però no els de l'etilè és coherent amb els resultats obtinguts als experiments, on el TCE i el PCE es degradaven molt més lentament que el CF per exemple. Isotòpicament també era esperable que fos més probable obtenir variacions del CF i del CT que el PCE i el TCE, ja que, si es considera que els processos de degradació són els mateixos, el fraccionament seria més baix per els compostos amb més quantitat d'àtoms de carboni per efecte de la diluïció. (Elsner et. al., 2005).

## 8 Conclusions

S'han localitzat els principals focus de contaminació per metanoclorats a les proximitats dels piezòmetres S3 i S7 i en menor mesura del S1. El focus del piezòmetre S3 té associat un plomall de contaminació que engloba els piezòmetres S6 i S10, mentre que el focus situat a les proximitats del piezòmetre S7 i S1 genera un plomall que afecta als punts S5 i el S4.

La possibilitat de diferenciar diferents plomalls, i de relacionar-los amb els seus respectius focus de contaminació, té una implicació molt important per la caracterització de l'emplaçament. Aquesta informació pot permetre millorar en gran mesura el disseny dels tractaments de remeiació futurs, com una comprensió més precisa del flux dels contaminants. Per exemple, es pot entendre de quin focus venen els contaminants que estan entrant a potencials receptors com es el torrent en aquest cas, o els pous aigües a baix de l'emplaçament, actualment amb restricció d'us com a conseqüència de la contaminació.

En quan a l'evolució de l'atenuació natural s'ha pogut demostrar que s'estan duent a terme processos de biodegradació natural al plomall S3-S6-S10 i al piezòmetre S7, i en menor intensitat al llarg del plomall S7/S1-S4-S5. Els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  indiquen clarament l'existència d'aquest processos, posant de manifest que la disminució de les concentracions dels diferents contaminants al llarg de la línia de flux no són degudes solament als processos de transport sinó també a la biodegradació. Fins on arriba el nostre coneixement, aquest és el primer estudi que evidencia fraccionament isotòpic de CF i CT a causa de processos de biodegradació en un cas real a escala de camp. Està previst en treballs futurs l'estimació dels coeficients d'enriquiment per aquests processos de biodegradació en estudis de laboratori i de microcosmos. Un cop coneguts aquests coeficients d'enriquiment serà possible quantificar la degradació a través de l'ús dels valors de  $\delta^{13}\text{C}$  a l'aqüífer, i poder quantificar l'eficiència de la biodegradació a l'àmbit de la atenuació natural monitoritzada com a tècnica de remei a l'aqüífer.

En quan a l'estudi de la rases i de la degradació abiòtica induïda, s'ha refutat la hipòtesis inicial que l'aigua provenia principalment de la percolació d'aigua de pluja demostrant el contrari, que principalment prové de l'aqüífer i que puntualment entra aigua de la ZNS. Lamentablement aquesta relació amb les aigües del aqüífer no es contemplava al principi degut a les característiques constructives de les rases, així que no s'han monitoritzat els nivells piezomètric dels piezòmetres al costat i per tant no s'ha pogut caracteritzar la relació exacta entre aquest i les rases.

Els experiments realitzats han demostrat que es poden donar processos de degradació abiòtica pels compostos CF, PCE, TCE i cis-DCE en un ambient com el de les rases i que aquesta produeix un fraccionament isotòpic, almenys al CF. També s'ha demostrat que un dels paràmetres més importants per tal que es produeixi la degradació és el pH, sent els valors més alcalins els que aconseguixen millors resultats.

Les anàlisis isotòpiques de les rases han demostrat que s'hi estan produint processos de degradació abiòtica que afecten al CF i al CT, mentre que aparentment no afecten ni al PCE ni al TCE, encara que sense una evolució de la entrada de contaminants procedents de l'aqüífer és complicat quantificar aquests processos. Estan prevists estudis futurs amb la utilització de divers per la mesura continuada dels nivells piezomètrics tan a les rases, com al piezòmetres més propers, de manera que es podrà determinar amb bastanta precisió aquesta relació, i en un futur calcular els temps de retenció de les aigües a les rases. Això permetrà determinar quina és la degradació efectiva dels processos abiòtics i quina l'entrada de contaminants de l'aqüífer. Igualment els valors enriquits de  $\delta^{13}\text{C}$  indiquen clarament que la degradació abiòtica està tenint lloc a la rasa, independentment de les variacions de les concentracions que poden ser degudes a molts altres factors.

Encara que els estudis a escala de laboratori han demostrat que els pHs molt elevats poden induir la degradació de composts clorats com el PCE, el TCE o el CF, no s'havia demostrat mai la possibilitat d'utilitzar aquests processos com a mètode de tractament d'aigües subterrànies. Amb aquest treball es proposa la potencial utilització de barreres reactives permeables amb runes urbanes per tractar aigües contaminades amb compostos orgànics com el CF i el CT i com un mètode sostenible i econòmic de descontaminació.

## 9 Referències

Azadpour-Keeley, A., Russell, H.H., Sewell, G.W., 1999. Microbial Processes Affecting Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface. U.S. Environmental Protection Agency.

Bill M., Schüth C., Barth J.A.C., Kalin R.M., 2001. Carbon isotope fractionation during abiotic reductive dehalogenation of trichloroethene (TCE) . *Chemosphere* 44 1281-1286 .

Bouwer, E.J., 1994. Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors, In *Handbook of Bioremediation*: (Norris, R.D., Hinchee, R.E., Brown, R., McCarty, P.L, Semprini, L., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Reinhard, M., Bouwer, E.J., Borden, R.C., Vogel, T.M., Thomas, J.M., and Ward, C.H., Eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p.149-175.

Chapelle, F.H., 2001. *Ground-water, Microbiology and Geochemistry*. Wiley and Sons Inc, New York.

Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotope in Hydrogeology*. Lewis Publishers: New York.

Danielsen, K.M., Hayes, K.F., 2004. PH dependence of carbontetrachloride reductive dechlorination by magnetite. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4745-4752.

Davisa, A., Fennemorea, G.G., Peckb, C., Walkera, C.R., McIlwraithc, J., Thomasd, S. 2003. Degradation of carbon tetrachloride in a reducing groundwater environment: implications for natural attenuation. *Applied Geochemistry* 18, 503–525.

Doherty, R.E., 2000. A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 2 - Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane. *Journal of Environmental Forensics*, 1, 83-93.

Elsner, M., Haderlein, S.B., Kellerhals, T., Luzi, S., Zwank, L., Angst, W., Schwarzenbach, R.P., 2004. Mechanisms and products of surface-mediated reductive dehalogenation of carbon tetrachloride by Fe(II) on goethite. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 2058-2066.

Elsner, M., Zwank L., Hunkeler D., Schwarzenbach, R.P., 2005. A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 39: 6896-6916.



Elsner M., Chartrand M., Vanstone N., Couloume L. G., Lollar B. S., 2008. Identifying Abiotic Chlorinated Ethene Degradation: Characteristic Isotope Patterns in Reaction Products with Nanoscale Zero-Valent Iron . *Environmental Science & Technology* Vol. 42, No. 16.

Espinola, R. i Ben, L., 2007. (TPA, Técnicas de Protección Ambiental, S.A.). Tasques de mostreig i gestió de sòls contaminats a les instal·lacions de l'antiga HIGHTEX al terme municipal d'Òdena. Informe final, per la Agencia de Residuos de Catalunya.

GIROcat, 2010. CSIA and microbial community analysis in natural attenuation assessment: case study from a fractured bedrock aquifer contaminated by a complex mixture of chlorinated organic compounds. Comunicació interna.

Heraty, L.J., Fuller, M.E., Huang, L., Abrajano, T., Sturchio N.C., 1999. Isotopic fractionation of carbon and chlorine by microbial degradation of dichloromethane. *Organic Geochemistry* 30 (1999) 793-799.

Hernández I., 2008. Estudi experimental de l'influència del pH de les rases d'intersecció reblertes de residus urbans inerts, en l'atenuació natural de l'emplaçament monitoritzat d'Òdena contaminat per VOC's. Treball final de carrera. Universitat de Barcelona.

Hunkeler, D.; Aravena, R.; Butler, B.J., 1999. Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable isotope ratios: microcosm and field studies. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33, 2733-2738.

Hunkeler, D., Aravena, R. and Cox, E., 2002. Carbon Isotopes as a Tool To Evaluate the Origin and Fate of Vinyl Chloride: Laboratory Experiments and Modeling of Isotope Evolution. *Environ. Sci. Technol.* 36, pag. 3378-3384.

Hunkeler, D., Chollet, N., Pittet, X., Aravena, R., Cherry, J.A. and Parker and B., 2004. Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* vol. 74, pag. 265-282.

Hwang I., Batchelor B., 2000. Reductive Dechlorination of Tetrachloroethylene by Fe(II) in Cement Slurries . *Environmental Science & Technology*. Vol. 34, NO. 23.

Hwang I., Batchelor B., 2002. Reductive dechlorination of chlorinated methanes in cement slurries containing Fe(II) . *Chemosphere* 48 1019–1027.

Hwang I., Parkb H.-J., Kangb W.-H., Parkb J.-Y., 2005. Reactivity of Fe(II)/cement systems in dechlorinating chlorinated ethylenes . *Journal of Hazardous Materials* B118 103–111.

ITRC, 2003. An Introduction to Characterizing Sites Contaminated with DNAPLs. The Interstate Technology & Regulatory Council Dense Nonaqueous Phase Liquids Team, cap. 4.

Jeffers, P.M., Ward, L.M., Woytowitch, L.M., Wolfe, N.L., 1989. Homogeneous rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes. Environ. Sci. Technol. 23, 965–969.

Jeffers P.M., Brenner C., Wolfe N.L. 1996. Hydrolysis of carbon tetrachloride. Environ Toxicol. Chem. 15, 1064–1065.

Jung B., Batchelor B., 2008. Analysis of dechlorination kinetics of chlorinated aliphatic hydrocarbons by Fe(II) in cement slurries . Journal of Hazardous Materials 152 62–70

Ko S., Batchelor B., 2007. Identification of Active Agents for Tetrachloroethylene Degradation in Portland Cement Slurry Containing Ferrous Iron . Environmental Science & Technology. Vol. 41, No. 16.

Liang X., Philp R.P., Butler E.C., 2009. Kinetic and isotope analyses of tetrachloroethylene and trichloroethylene degradation by model Fe(II)-bearing minerals. Chemosphere 75 63–69

Marchesi. M. 2007. Caracterización de un acuífero fracturado contaminado por compuestos orgánicos volátiles y evaluación de los procesos de atenuación natural mediante el uso de isótopos de carbono. DEA universitat de Barcelona.

Marchesi. M. 2010. Isótopos estables para el seguimiento de la oxidación química y la atenuación natural de las aguas subterráneas contaminados por compuestos orgánicos: estudios de campo y laboratorio. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona.

Mackenzie K., Battke J., Koehler R., Kopinke F.-D., 2005. Catalytic effects of activated carbon on hydrolysis reactions of chlorinated organic compounds Part 2. 1,1,2,2-Tetrachloroethane . Applied Catalysis B: Environmental 59 171–179

MaiMa. 2010. IV Course Environmental Isotopes Applied to Groundwater Pollution Studies, Barcelona 28/06/2010-30/06/2010. Apunts del curs.

Meckenstock, R.U., Morash, B., Griebler, C., Richnow, H.H, 2004. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. Journal of contaminated aquifers, 75 pag. 215-255.

Miller L., Warner K., Baesman S., Oremland R., McDonald I., Radajewski S., Murrell J., 2004. Degradation of methyl bromide and methyl chloride in soil microcosms: Use of stable C isotope fractionation and stable isotope probing to identify reactions and the responsible microorganisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 15, pp. 3271–3283.

Myamoto, K., Urano, K. 1996. Reaction rates and intermediates of chlorinated organic compounds in water and soil. *Chemosphere*, vol. 32, Nu. 12, p. 2399-2408. Great Britian.

Nikolausz, M., Nijenhuis, I., Ziller, K., Richnow, H.-H., Kästner, M., 2006. Stable carbon isotope fractionation during degradation of dichloromethane by methylotrophic bacteria. *Environmental Microbiology*, 156–164.

Palau, J., Marchesi, M., Soler A., Aravena R., Queralt, P. and Marcuello A., 2007a. Site characterization of a fractured bedrock aquifer contaminated with dense non aqueous phase liquids in Catalonia, Spain. *Water Pollution in natural Porous media at different scales. Assessment of fate, impact and indicators. Wapo2*, pag. 211-219.

Palau, J., Soler, A., Teixidor, P. and Aravena, R., 2007b. Compound- Specific Carbon Isotope Analysis of Volatil Organic Compounds in Water Using a Carboxen-polydimethylsiloxane Solid-Phase Microextraction Fiber. *Journal of Chromatography A*, 1163 260–268.

Palau, J., 2008. Aplicación de la composición isotópica del carbono de compuestos orgánicos volátiles en acuíferos contaminados por disolventes clorados. DEA Universitat de Barcelona.

Pankow, J.F., Fenestra, S., Cherry, J.A. and Ryan, M.C., 1996. Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in groundwater, Waterloo Press, Portland, Oregon.

Romero, J., 1999. El limite Eoceno medio-Eoceno superior en la cuenca de Igualada (NE de España). *Temas Geologicos-Mineros, ITGE*, Vol. 26, pag. 507-509.

Sarathy, V., Salter, A. J., Nurmi, J. T., Johnson, G. O'B., Johnson, R. L., Tratnyek, P.G., 2010. Degradation of 1,2,3-Trichloropropane (TCP): Hydrolysis, Elimination, and Reduction by Iron and Zinc. *Environ. Sci. Technol.* 44, 787–793

Sherwood Lollar, B., Slater, G. F., Sleep, B., Wittandg, M., Klecka, M., Harkness, M., Spivack, J., 2001. Stable Carbon Isotope Evidence for Intrinsic Bioremediation of Tetrachloroethene and Trichloroethene at Area 6, Dover Air Force Base. *Environ. Sci. Technol* 35, 261-269.

Stroo, H. F., Ward, C. H., 2010. *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*. Springer Science+Business Media, LLC. New York.

U.S. Environmental Protection Agency, 1997. Use of Monitoring Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Office of Solid Waste and Emergency Response Directive 9200.4-17.

U.S. Environmental Protection Agency, 1998. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. Office of Research and Development. Washington.

U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation Conference Proceedings Dallas, Texas August 31 – September 2. Technology Transfer and Support Division National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268.

U. S. Environmental Protection Agency, 2008. A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). Daniel Hunkeler, Rainer U. Meckenstock, Torsten C. Schmidt i John T. Wilson. Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Ada, Oklahoma 74820

Vogel, T.M., 1994, Natural bioremediation of chlorinated solvents, In Handbook of Bioremediation: (Norris, R.D., Hinchee, R.E., Brown, R., McCarty, P.L., Semprini, L., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Reinhard, M., Bouwer, E.J., Borden, R.C., Vogel, T.M., Thomas, J.M., and Ward, C.H., Eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p. 201-225.

Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J. and Wilson, J.T., 1999. Natural attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the subsurface. John Wiley and Sons Inc., New York

Zwank, L., Elsner, M., Aeberhard, A., Schwarzenbach, R., 2005. Carbon Isotope Fractionation in the Reductive Dehalogenation of Carbon Tetrachloride at Iron (Hydr)Oxide and Iron Sulfide Minerals. Environ. Sci. Technol. 39, 5634-5641.

### **Pàgines web**

Meteocat, Servei Meteorològic de Catalunya, <http://www.meteo.cat/xema/AppJava/SeleccioPerComarca.do> última consulta XX, XX 2010.

### **Cartografia**

IGME. Mapa Geològic de España. Escala 1:50.000. Hoja No391. Igualada. 1973

ICC Mapa topogràfic 1:5000. Full 277-115. Raval d'Aguilera

## 10 Índex de figures

*Figura 1. Esquema de l'estructura aquest estudi.*

*Figura 2. Model conceptual d'un aqüífer contaminat per DNAPLs (Stroo i Ward, 2010).*

*Figura 3. Procés de declaració reductiva dels etilens clorats (U.S. EPA, 1998)*

*Figura 4. Acceptadors d'electrons més favorables en funció de les condicions redox (U.S. EPA, 1998).*

*Figura 5. Principals processos de degradació del tetraclorometà (Davis et al., 2003).*

*Figura 6. Model conceptual de fraccionament isotòpic pels processos de dilució, biodegradació i una conjunció dels dos per diferents fonts de contaminants. Modificat de (MaiMa, 2010)*

*Figura 7. Evolució de les concentracions i del  $\delta^{13}\text{C}$  per la degradació seqüencial del DCE, els punts representen el DCE, els triangles el VC i els quadrats l'etilè (Hunkeler et al., 2002).*

*Figura 8. Situació dels piezòmetres. (Paralu et al., 2007b).*

*Figura 9. Diagrama de Piper de l'aqüífer d'Òdena (Palau, 2008).*

*Figura 10. Distribució de les màximes concentracions de contaminants a l'aqüífer (Palau et al., 2007a).*

*Figura 11. Mapa de concentració de la contaminació (Palau, 2008).*

*Figura 12. Esquema de les dimensions i les característiques de la rasa gran i la petita (Espinola i Ben, 2007).*

*Figura 13. Diagrama de Piper de les rases, els rombes representen la rasa gran i els triangles la petita (Hernández, 2008).*

*Figura 14. Campanya de mostreig. Cal Appreciar el piezòmetre multinivell a l'esquerra i la cel·la de flux a sobre la taula a la dreta.*

*Figura 15. Procés d'homogenització de les rasa petita. L'aigua és extreta pel pou de la dreta i injectada al de l'esquerra.*

*Figura 16. Cromatògraf acoblat a l'espectròmetre de masses.*

*Figura 17. Esquema del funcionament de la tècnica GC-C-IRMS (Palau et al., 2007b)*

*Figura 18. Cromatògraf de gasos acoblat a l'espectròmetre de masses. Cal notar que la fibra està injectada.*

*Figura 19. Fibra de carboxè – PDMS*

*Figura 20. Procés d'extracció a l'espai de cap.*

*Figura 21. Distribució dels organoclorats del metà a l'aqüífer*

*Figura 22. Composició isotòpica dels compostos en ‰. En vermell el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CT}}$ , blau el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  i en verd el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DCM}}$*

*Figura 23. Distribució de la contaminació amb els percentatges de cada compost.*

*Figura 24. Distribució dels contaminants al llarg del plomall S3-S6-S10. Els valors de concentració estan en  $\mu\text{g/L}$  i els isotòpics en ‰. La interpolació s'ha fet amb el programa Surfer 8.*

*Figura 25. Distribució dels contaminants al llarg del plomall S1-S4-S5. Els valors de concentració estan en  $\mu\text{g/L}$  i els isotòpics en ‰. La interpolació s'ha fet amb el programa Surfer 8.*

*Figura 26. Distribució dels contaminants al llarg del plomall S7-S4-S5. Els valors de concentració estan en µg/L i els isotòpics en ‰. La interpolació s'ha fet amb el programa Surfer 8.*

*Figura 27. Concentració de CID vs. composició isotòpica.*

*Figura 28. Evolució de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  en presència de formigó.*

*Figura 29. Evolució de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  en presència d'aigua basificada.*

*Figura 30. Evolució de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CF}}$  en presència de runa.*

*Figura 31. Equació de Rayleigh per les mostres en presència de formigó.*

*Figura 32. Equació de Rayleigh per les mostres en presència d'aigua basificada.*

*Figura 33. Degradació del CF en els 3 ambients.*

*Figura 34. Degradació del PCE en els 3 ambients.*

*Figura 35. Degradació del TCE en els 3 ambients.*

*Figura 36. Degradació del cis-DCE en els 3 ambients.*

*Figura 37. Precipitacions i variacions de les cotes de les rases.*

*Figura 38. Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del PCE a la rasa gran.*

*Figura 39. Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del TCE a la rasa gran.*

*Figura 41. Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del CT a la rasa gran.*

*Figura 40. Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del CF a la rasa gran.*

*Figura 42. Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del TCE a la rasa petita.*

*Figura 43. Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del PCE a la rasa petita.*

*Figura 44. Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del CF a la rasa petita.*

*Figura 45. Variació de la concentració i del  $\delta^{13}\text{C}$  del CT a la rasa petita.*

## Annex I Estudis previs

### I.I Geoquímica de l'aigua de les rases (Hernández, 2008)

Paràmetres	Rasa d'intersecció de l'antiga zona d'aparcament	Rasa d'intersecció de l'antiga zona d'abocament
Conductivitat (uS/cm)	2,39	3,06
pH (upH)	11,873	11,995
Eh (mV)	-54,2	-39,1
Conductivitat (mS/cm)	2,40	2,45
<b>Contaminants</b>		
PCE (ppm)	270	455
TCE (ppm)	3521	6891
CIS-PC (ppm)	18	6
Tetraclorur de meta (ppm)	1569	324
Triclorur de meta (ppm)	1537	2153
Diclor (ppm)	12	10
Clorur de vinil (ppm)	--	6
<b>Anions majoritaris</b>		
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	112,50	183,54
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	281,00	407,00
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	213,5762128	255,4494551
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	18,85842799	1,21222269
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	18,7	38,3
OH <sup>-</sup> (mg/l)	22,70	17,00
<b>Cations majoritaris</b>		
Na <sup>+</sup> (mg/l)	167,72	288,82
K <sup>+</sup> (mg/l)	106,69	143,23
Ca <sup>+2</sup> (mg/l)	95,41	83,13
Mg <sup>+2</sup> (mg/l)	0,3	0,1
Ba <sup>+2</sup> (μg/l)	0,28	0,08
Cu <sup>+</sup> (μg/l)	14,23	25,64
Li <sup>+</sup> (μg/l)	0,13	0,16
Al <sup>+3</sup> (μg/l)	636,09	672,64
Fe <sup>+3</sup> (mg/l)	0,12	0,15
Si <sup>+4</sup> (mg/l)	7,12	7,18
<b>Bàlans iònic (r:mequiv/l)</b>		
<b>Anions</b>		
rCL-	6,02	7,20
rSO4	2,34	3,82
rNO3-	0,3	0,6
rHCO3-	4,61	6,67
rOH-	1,34	1,00
rNO2-	0,41	0,03
<b>Suma anions</b>	<b>15,01</b>	<b>19,34</b>
<b>Cations</b>		
rNa+	6,45	11,02
rK+	2,4	3,2
rCa++	6,98	6,29
rMg++	0,05	0,01
<b>Suma cations</b>	<b>15,84</b>	<b>20,54</b>
<b>Error (r%)</b>	<b>5,3</b>	<b>6,1</b>

## I.II Concentracions aquífer (Palau, 2008)

Multilevel	Date	Sampling depth (masl) <sup>a</sup>	PCE (µg/L)	TCE (µg/L)	oDCE (µg/L)	tdDCE (µg/L)	1,1-DCE (µg/L)	CT (µg/L)	CF (µg/L)	DCM (µg/L)
ML-01	13.03.06	419.69	137	9816	28	n.d.	n.d.	30	30737	204
ML-01	13.03.06	421.69	160	10869	23	n.d.	n.d.	29	36178	230
ML-01	13.03.06	423.69	166	10714	25	n.d.	n.d.	10	30393	256
ML-01	13.03.06	425.77	164	13568	---	n.d.	n.d.	n.d.	53259	376
ML-04	13.03.06	414.39	87	628	---	n.d.	n.d.	14	18	n.d.
ML-04	13.03.06	415.49	13	303	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ML-04	14.03.06	416.49	10	157	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ML-04	14.03.06	417.49	10	311	n.d.	n.d.	n.d.	30	14	n.d.
ML-04	14.03.06	418.49	1562	10275	22	n.d.	<1	8389	5600	<1
ML-04	14.03.06	419.49	1260	4390	n.d.	n.d.	n.d.	3265	3558	n.d.
ML-04	14.03.06	420.49	2141	11099	14	n.d.	<1	9032	9000	<1
ML-04	14.03.06	421.49	2463	24278	24	n.d.	n.d.	12000	8196	n.d.
ML-04	15.03.06	422.49	1899	7512	16	n.d.	n.d.	5085	6096	n.d.
ML-04	15.03.06	423.49	1899	6116	n.d.	n.d.	n.d.	5666	4152	n.d.
ML-04	15.03.06	424.49	1933	6283	n.d.	n.d.	n.d.	5964	4136	n.d.
ML-04	15.03.06	425.49	1229	5562	n.d.	n.d.	<1	4422	3827	n.d.
ML-05	16.03.06	413.53	n.d.	20	73	n.d.	n.d.	<1	16	n.d.
ML-05	16.03.06	414.53	n.d.	54	86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ML-05	16.03.06	415.53	n.d.	46	77	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ML-05	16.03.06	416.53	30	41	142	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ML-05	16.03.06	417.53	24	59	286	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ML-05	17.03.06	418.53	30	34	116	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ML-010	20.03.06	408.36	4	282	338	<1	n.d.	5	490	n.d.
ML-010	20.03.06	409.36	13	257	305	n.d.	n.d.	6	416	<1
ML-010	20.03.06	410.36	<1	204	255	n.d.	n.d.	<1	363	<1
ML-010	20.03.06	411.36	10	134	241	n.d.	n.d.	7	331	n.d.
ML-010	20.03.06	412.36	17	288	377	<1	<1	15	549	n.d.
ML-010	21.03.06	413.36	8	222	277	n.d.	n.d.	8	547	n.d.
ML-010	21.03.06	414.36	10	213	144	n.d.	<1	19	249	n.d.
ML-010	21.03.06	415.36	16	174	640	n.d.	n.d.	<1	949	n.d.
ML-010	21.03.06	416.36	19	361	1217	n.d.	n.d.	<1	1762	n.d.
ML-010	22.03.06	417.36	20	353	1232	n.d.	n.d.	<1	1820	n.d.
ML-010	22.03.06	418.36	18	403	1606	n.d.	n.d.	<1	2368	n.d.
ML-010	22.03.06	419.36	42	905	1556	n.d.	7	---	2392	n.d.
ML-06	22.03.06	413.86	659	6047	3400	31	36	1413	8437	51
ML-06	22.03.06	414.80	820	7073	3923	35	37	1035	10880	67
ML-06	23.03.06	415.80	1117	6276	3225	16	21	1128	14275	n.d.
ML-06	23.03.06	416.80	1110	1436	5029	18	23	1211	2633	n.d.
ML-06	23.03.06	417.80	606	1621	1746	3	5	650	2849	n.d.
ML-06	23.03.06	418.80	998	6208	942	10	14	1284	14937	n.d.
ML-06	23.03.06	419.80	1273	4812	784	15	14	1389	14591	n.d.

<sup>a</sup> Meters above sea level. n.d. Not detected. — Not measured.



Multilevel	Date	Sampling depth (mazi) <sup>a</sup>	PCE (µg/L)	TCE (µg/L)	oDCE (µg/L)	tdDCE (µg/L)	1,1-DCE (µg/L)	CT (µg/L)	CF (µg/L)	DCM (µg/L)
ML-06	23.03.06	420.80	705	4875	1302	6	10	835	14003	n.d.
ML-06	27.03.06	421.80	639	9239	1981	<1	n.d.	662	16438	<1
ML-02	27.03.06	415.10	8	58	8	n.d.	n.d.	n.d.	24	n.d.
ML-02	27.03.06	417.00	4	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ML-02	27.03.06	419.10	n.d.	32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4	n.d.
ML-02	27.03.06	421.00	6	n.d.	8	n.d.	n.d.	n.d.	3	n.d.
ML-03	27.03.06	417.40	841	20738	8079	63	43	14818	67987	15568
ML-03	27.03.06	419.40	3131	38164	11735	113	67	78585	95567	13114
ML-03	27.03.06	421.40	6407	49594	12580	61	160	76966	56535	5096
ML-03	27.03.06	423.40	6383	46949	11818	61	163	72194	54249	5673
ML-03	27.03.06	425.40	5168	33307	8540	56	158	45822	39965	5856
ML-08	28.03.06	418.73	98	4771	1173	n.d.	n.d.	<1	35	n.d.
ML-08	28.03.06	419.73	412	10052	107	n.d.	n.d.	132	1157	n.d.
ML-08	28.03.06	420.73	460	12702	95	n.d.	14	146	910	n.d.
ML-08	28.03.06	421.73	901	13478	134	n.d.	40	315	1441	n.d.
ML-08	28.03.06	422.73	901	12386	112	n.d.	25	318	1056	n.d.
ML-08	28.03.06	423.73	1440	14010	112	n.d.	41	464	944	<1
ML-08	28.03.06	424.75	2332	13150	149	n.d.	55	617	1449	n.d.
ML-08	28.03.06	425.73	4821	9999	153	n.d.	66	1371	1003	n.d.
ML-08	28.03.06	426.73	5736	12300	166	4	75	1774	1053	n.d.
ML-08	28.03.06	427.80	6830	18490	206	9	81	1950	1328	n.d.
ML-07	28.03.06	418.01	186	318	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	523	<1
ML-07	30.03.06	419.01	21	108	n.d.	n.d.	n.d.	92	2170	265
ML-07	30.03.06	420.01	24	81	n.d.	n.d.	n.d.	<1	1407	644
ML-07	30.03.06	421.01	44	246	n.d.	n.d.	n.d.	<1	5088	531
ML-07	30.03.06	422.01	117	363	n.d.	n.d.	n.d.	<1	2913	871
ML-07	30.03.06	423.01	55	647	n.d.	n.d.	n.d.	12360	16924	1070
ML-07	30.03.06	424.01	103	1520	n.d.	n.d.	n.d.	74936	63644	1169
ML-07	30.03.06	425.01	101	1794	n.d.	n.d.	n.d.	22403	37162	1305
ML-07	30.03.06	426.01	369	2487	n.d.	n.d.	n.d.	114855	59871	1338
ML-07	30.03.06	427.01	173	1437	n.d.	<1	n.d.	59042	49849	1245
ML-07	30.03.06	428.01	283	1007	n.d.	n.d.	n.d.	73746	37390	1269
ML-07	30.03.06	429.01	308	2364	n.d.	n.d.	n.d.	60191	28810	1120
ML-09	30.03.06	407.86	32	203	73	n.d.	n.d.	<1	50	<1
ML-09	30.03.06	408.86	18	52	66	n.d.	n.d.	<1	19	<1
ML-09	30.03.06	409.86	9	38	49	n.d.	n.d.	<1	23	n.d.
ML-09	30.03.06	410.86	15	58	66	n.d.	n.d.	<1	40	n.d.
ML-09	03.04.06	411.86	9	32	55	n.d.	n.d.	<1	18	n.d.
ML-09	03.04.06	412.86	58	358	239	n.d.	n.d.	74	386	n.d.
ML-09	03.04.06	413.86	30	320	100	n.d.	n.d.	49	198	n.d.
ML-09	03.04.06	414.86	44	390	193	n.d.	n.d.	69	329	n.d.
ML-09	03.04.06	415.86	64	519	326	n.d.	n.d.	82	611	n.d.
ML-09	03.04.06	416.85	243	2361	551	n.d.	n.d.	254	1549	n.d.
ML-09	03.04.06	417.86	273	2860	671	n.d.	n.d.	362	1792	n.d.
ML-09	03.04.06	418.86	612	2651	723	n.d.	n.d.	310	1770	n.d.

<sup>a</sup> Meters above sea level. n.d. Not detected. — Not measured.

### I.III Rang de millor detecció del GC-IRMS (Palau, 2007b)

Compost	Rang de millor detecció (ppb)
PCE	10 – 50
TCE	10 – 50
Cis-DCE	20 – 100
1.1-DCE	20 – 100
CT	50 – 250
CF	100 – 250
DCM	125 – 250
Toluè	4 – 10
MCB	10 – 50

## Annex II Anàlisis de l'aquífer

### II.I Concentracions

18/03/2010						
Piezometre	DCM (ppb)		CF (ppb)		CT (ppb)	
S1-12	3	0	4583	±229	370	±18
S1-15,5	3	0	3002	±150	149	±7
S1-17,5	2	0	2559	±128	128	±6
S3-11,5	380	±19	16549	±827	15139	±757
S3-15,5	134	±7	14863	±743	3720	±186
S3-19,5	5103	±255	17984	±899	2618	±131
S4-11	2	0	2257	±113	2468	±123
S4-18,1	1	0	23	±1	34	±2
S5-10	2	0	53	±3	3	0
S5-18	2	0	29	±1	2	0
S6-10	52	±3	3125	±156	397	±20
S6-14.5	60	±3	2426	±121	418	±21
S7-9.5	174	±9	10964	±548	27119	±1356
S7-14.5	1422	±71	1911	±96	472	±24

23/11/2010						
Mostra	DCM (ppb)		CF (ppb)		CT (ppb)	
S3-11.5	690	±34	24190	±1210	18043	±902
S3-15.5	472	±24	12992	±650	9558	±478
S3-19.5	5416	±271	28171	±1409	6097	±305
S6-10	n.d.		6061	±303	351	±18
S6-14.5	n.d.		2753	±138	96	±5
S7-9.5	n.d.		27118	±1356	30724	±1536
S7-16.5	439	±22	2272	±114	396	±20
S8-11	n.d.		305	±15	228	±11
S8-18	n.d.		2	0	n.d.	
S9-9	n.d.		1057	±53	137	±7
S9-19	n.d.		4	0	4	0
S10-10	n.d.		8	0	3	0
S10-18	n.d.		13	±1	7	0

## II.II Anàlisis isotòpiques

18/03/2010	DCM		CF		CT	
	d13C	sd	d13C	sd	d13C	sd
S1-12	-43,3	±0,19	-33,3	±0,30	-32,9	±1,17
S1-15,5			-34,1	±0,31	-32,7	
S1-17,5			-34,2			
S3-11,5			-35,2	±0,26	-21,5	±2,89
S3-15,5			-35,1	±0,88	-19,8	±0,96
S3-19,5			-26,0	±0,01	-16,0	±0,88
S4-11			-36,7	±1,12	-28,8	±0,18
S4-18,1						
S5-10			-28,9			
S5-18			-30,3			
S6-10			-30,5	±0,23	-17,2	±0,62
S6-14,5			-30,4	±0,14	-15,6	±0,42
S7-9,5			-31,0	±1,34	-27,6	±0,23
S7-14,5			-19,6	±0,79	-27,3	±4,08

23/11/2010	DCM		CF		CT	
	d13C	sd	d13C	sd	d13C	sd
S3-11,5	-31,0	±0,10	-37,1	±0,73	-21,8	±1,13
S3-15,5	-31,0	-	-32,0	±0,38	-19,2	±1,12
S3-19,5	-41,8	±1,85	-24,5	±0,34	-14,2	±0,64
S6-10	2,8		-26,5	±0,47	3,9	
S6-14,5	2,8		-22,1	±0,32	3,9	
S7-9,5	2,8		-32,6	±0,03	-26,9	±0,68
S7-16,5	-34,2	±1,02	-17,2	±0,71	-26,9	±0,64
S8-11	2,8		1,8		3,9	
S9-9	2,8		-34,9	-	3,9	

Bidons	PCE	-26.1±0.5
	TCE	-40.5±0.5

L'error instrumental és de ±0,5‰

## II.III Cations

Mostra (ppm)	Ca	Fe	K	S	Na	Mg	Ba	Mn	Sr	B	Si
S1-12	355,46	0,00	23,46	356,04	275,60	107,18	0,03	0,02	9,49	0,38	6,97
S1-15.5	357,11	0,00	23,94	383,14	309,12	113,77	0,03	0,05	10,23	0,69	6,76
S1-17.5	409,92	0,00	25,25	481,10	371,89	141,74	0,03	0,03	11,64	0,91	7,44
S3-11.5	676,18	6,53	17,22	526,66	146,49	121,02	0,08	1,52	9,15	0,37	9,94
S3-15.5	681,34	3,48	18,00	502,71	135,58	94,63	0,09	1,33	7,37	0,30	9,46
S3-19.5	381,68	12,58	15,63	270,90	1946,92	288,74	0,06	0,41	32,68	8,24	13,34
S4-11	554,65	0,05	2,17	530,00	244,24	205,56	0,02	0,04	17,24	0,60	5,54
S4-18.1	504,31	0,00	23,50	181,23	6468,45	412,19	0,11	0,43	68,47	11,46	8,04
S5-13	384,76	0,00	5,27	459,00	451,17	205,66	0,26	0,04	19,40	1,55	6,64
S5-18	179,17	0,01	8,00	325,46	1308,97	120,02	0,08	0,04	16,33	4,88	7,01
S6-10	578,92	0,02	2,74	552,74	321,19	278,52	0,09	0,19	15,02	0,36	5,70
S6-14.5	565,19	0,00	2,16	534,80	315,69	271,41	0,16	0,21	14,54	0,33	6,49
S7-9.5	514,09	0,00	5,73	601,64	259,32	303,97	0,42	0,06	18,09	1,49	6,73
S7-16.5	369,28	-0,01	14,60	737,30	2308,83	272,68	1,80	0,22	34,49	12,56	6,58
S3-11.5 (23/11)	651,03	6,73	8,11	369,03	264,90	350,47	0,80	1,83	19,12	1,56	10,40
S3-15.5 (23/11)	649,03	10,63	7,24	397,43	270,82	333,43	0,06	1,85	18,31	1,22	10,47
S3-19.5 (23/11)	1761,50	62,82	75,55	1264,61	10643,74	1381,44	0,30	1,48	161,46	47,41	58,37
S7-16.5 (23/11)	1180,10	0,75	46,28	2420,13	7448,18	883,58	0,31	0,18	111,48	43,88	18,14
S8-11	305,26	0,01	7,90	366,71	170,90	203,43	0,50	0,05	9,99	0,49	6,04
S8-18	886,07	0,14	65,38	2279,75	9045,53	705,22	0,34	0,11	104,01	30,76	27,75
S9-9	352,47	0,01	3,75	335,41	89,07	186,92	0,18	0,02	7,70	0,41	6,54
S9-19	325,22	0,01	3,77	321,25	82,88	172,90	0,24	0,04	7,13	0,36	6,27
S10-10	473,57	0,03	6,46	490,13	274,05	274,13	0,24	0,05	21,18	1,58	7,58
S10-18	294,73	0,01	3,36	294,35	117,40	152,19	0,19	0,04	11,51	0,76	4,76

## II.IV Anions

18/03/2010				
Canal 2	Cl (ppm)	NO2 (ppm)	NO3 (ppm)	SO4 (ppm)
S1-12	357,7	n.d.	77,7	1118,1
S1-15,5	315,1	<29,9	45,7	1004,5
S1-17,5	363,4	n.d.	35,7	1227,1
S3-11,5	218,9	n.d.	n.d.	1436,4
S3-15,5	180,6	n.d.	n.d.	1241,1
S3-19,5	2599,0	n.d.	n.d.	599,9
S4-11	373,3	n.d.	153,1	1610,8
S4-18,1	9237,4	n.d.	n.d.	n.d.
S5-10	621,6	n.d.	<40,4	1466,1
S5-18	1132,6	n.d.	n.d.	1172,8
S6-10	556,5	n.d.	197,9	1454,4
S6-14,5	564,9	n.d.	202,3	1495,4
S7-9,5	416,9	n.d.	126,0	1676,6
S7-16,5	2344,0	n.d.	<96,5	1728,2

Canal 1	NO2	NO3
S1-15,5	<29,9	57
S1-17,5	<29,9	<29,9
S4-18,1	n.d.	<249,4
S5-10	n.d.	53
S5-18	n.d.	<44,9
S7-9,5	<40,5	120

23/11/2010					
Mostra	Cl (ppm)	NO2 (ppm)	NO3(ppm)	NO3 (ppb)	SO4
S3 11,5	1516,8	n.d.	n.d.	7497	893
S3 15,5	1722,3	n.d.	n.d.	7278	1347
S3 19,5	4026,5	n.d.	n.d.	4143	514
S7 16,5	3848,9	n.d.	n.d.	n.d.	2202
S8 11	219,8	n.d.	63	121366	1364
S8 18	2597,2	n.d.	n.d.	0	1230
S9 9	177,6	n.d.	87	260655	1390
S9 19	386,0	n.d.	n.d.	2215	606
S10 10	368,3	n.d.	n.d.	69347	1091
S10 18	191,3	n.d.	81	183818	982

Valors extrapolats

n.d.: No detectat

## II.V Amoni

Mostra	NH4 (mg/L)	Desviació
S3 11,5 (18/3/10)	15,195	±0,095
S3 15,5 (18/3/10)	1,315	±0,030
S3 11,5 (24/11/10)	1,709	±0,034
S3 19,5 (24/11/10)	15,800	±0,146
S4 18,1 (18/3/10)	0,206	±0,003
S6 10 (18/3/10)	0,118	±0,006
S6 14,5 (18/3/10)	6,871	±0,029
S7 16,5 (24/11/10)	0,253	±0,002
S8 11 (24/11/10)	4,992	±0,011
S8 18 (24/11/10)	0,070	±0,004
S9 9 (24/11/10)	1,350	±0,015
S9 19 (24/11/10)	0,339	±0,000
S10 10 (24/11/10)	0,102	±0,001
S10 18 (24/11/10)	0,179	±0,007

## II.VI TOC i CID

18/03/2010		
Multinivell	Bicarbonats (ppm)	TOC mg/l
S3-11,5	573,4	89,84
S3-15,5	573,1	92,27
S3-19,5	1002,4	158,4
S1-12	231,3	13,32
S1-15,5	243,1	13,26
S1-17,5	232,7	14,52
S4-11	379,7	17,17
S4-18,1	181,5	13,24
S6-10	398,1	16,01
S6-14,5	415	17,53
S5-10	452,5	15,66
S5-18	536,3	15,15
S7-9,5	440	17,32
S7-16,5	354,5	11,43

23/11/2010	
Multinivell	TOC mg/l
S3-11,5	104,8
S3-15,5	118,7
S3-19,5	115
S6-10	
S6-14,5	
S7-9,5	
S7-16,5	18,28
S8-11	13,26
S8-18	16,74
S9-9	12,07
S9-19	4,67
S10-10	8,44
S10-18	11,54

## II.VII Dades camp

18/03/2010						
Multinivell	Nivell freàtic (m)	Oxigen ppm	Ph	Eh	T °C	Cond.
S3-11,5	6	0	6,77	-70	13,5	3,32
S3-15,5	6	0	6,71	-73,6	13,9	3,32
S3-19,5	6	0	6,7	-92	13,8	10,6
S1-12	2,8	0	7,31	75	14,2	3,17
S1-15,5	2,8	0	7,26	90	13,6	3,25
S1-17,5	2,8	0	7,27	107,2	13,2	3,51
S4-11	3,45	0	6,97	174	12,3	4,2
S4-18,1	3,45	0	7,54	-110	12,6	28,9
S6-10	4,29	0	6,87	83,4	13,8	4,77
S6-14,5	4,29	0	6,92	83,6	13,8	13,8
S5-10	4,8	0	6,91	89,2	13,1	4,37
				-		
S5-18	4,8	0	7,12	155,5	12,8	5,16
S7-9,5	3,3	0	6,88	-25,5	14,8	4,42
S7-16,5	3,3	1,1	7,137	-69,3	15,1	10,62

23/11/2010						
Multinivell	Nivell freàtic (m)	Oxigen ppm	Ph	Eh	T °C	Cond.
S3-11,5	8,12		7,309			5711,9
S3-15,5	8,12		7,011			5602,7
S3-19,5	8,12		7,257			12002,7
	0					
S6-10	7,55	lowbattery	7,07	-3	11	4,9
	0					
S6-14,5	7,55	lowbattery	6,9	13,5	11,3	4,65
S7-9,5	4,84	0	6,85	-11,2	13	4,74
S7-16,5	4,84	0	7,1	-70	13,1	11773,4
S8-11	4,69	0	6,9	-32	14,1	2,89
				-		
S8-18	4,69	0	7,16	113,4	14,1	6,84
S9-9	5,69	0	6,9	58	11,3	2,63
S9-19	5,69	0	7	-14,7	12,2	3,32
S10-10	5,5	0	6,88	90	13,7	3,34
S10-18	5,5	0	6,847	108,1	14	2,7

Mesurat al  
laboratori

No mesurat



## Annex III Anàlisi de les rases

### III.I Resultats de l'experiment 1

#### Cloroform amb formigó

Mostres	dies	µg/L	error	Mitja d13C	s.d.	pH
A0	0	26169	±1308	-42,87	±1,13	8,69
A1	3	2959	±148	11,54	±0,97	12,79
A2	4	6875	±344	19,36	±0,53	12,93
A3	10	2025	±101	80,16	±0,25	12,96
A4	14	1142	±57	111,18	±2,38	12,97
A5	21	332	±17	145,72	-	12,97

#### Cloroform amb aigua basificada

Mostres	dies	µg/L	error	Mitja d13C	s.d.	pH
C0	0	24558	±1228	-37,38	±0,74	12,33
C1	3	19402	±970	-27,57	±0,18	12,30
C2	4	18778	±939	-26,81	±0,62	12,30
C3	10	10443	±522	-15,23	±1,11	12,22
C4	14	14773	±739	-10,14	±0,74	12,30
C5	21	11947	±597	-3,18	±0,95	12,27

#### Cloroform amb runa

Mostres	dies	µg/L	error	Mitja d13C	s.d.	pH
E0	0	33907	±1695	-26,9	±0,0	11,888
E1	3	24957	±1248	-37,9	±0,7	11,313
E2	4	13022	±651	-37,8	±0,2	11,204
E3	10	24421	±1221	-37,2	±0,1	11,069
E4	14	17247	±862	-38,2	±0,1	10,853
E5	21	43711	±2186	-38,7	±0,1	10,861

### III.II Cations Experiment 1

	Ca	Mg	Mn	Zn	K	Fe	Na	Li	B	Sr	Ba	Si	S	Al
A1	43,80	0,00	0,00	0,01	25,40	0,01	3,20	0,04	0,06	0,72	0,10	0,11	0,29	0,02
A2	39,96	-0,01	0,01	0,00	22,38	0,01	3,22	0,03	0,04	0,93	0,10	0,12	0,19	0,02
A3	45,44	0,00	0,01	0,01	23,98	0,01	3,10	0,04	0,04	0,84	0,12	0,12	0,17	0,02
A4	45,00	-0,01	0,01	0,00	22,42	0,01	2,84	0,04	0,03	0,85	0,12	0,13	0,18	0,02
A5	47,86	0,00	0,01	0,00	22,87	0,01	2,91	0,04	0,03	0,88	0,13	0,11	0,17	0,01
A6	44,97	0,00	0,01	0,00	23,82	0,01	3,15	0,04	0,02	0,86	0,13	0,09	0,23	0,02
C0	1,48	0,01	0,00	0,01	0,27	0,00	58,17	0,00	0,01	0,01	0,11	6,80	0,05	0,20
C1	1,63	-0,02	0,00	0,01	0,26	0,00	57,90	0,00	0,01	0,01	0,13	7,67	0,16	0,23
C2	1,54	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	57,13	0,00	0,01	0,01	0,12	7,60	0,09	0,21
C3	1,76	0,01	0,00	0,00	0,27	0,00	58,19	0,00	0,01	0,01	0,13	8,57	0,10	0,24
C4	1,98	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	57,78	0,00	0,01	0,01	0,14	9,77	0,06	0,25
C5	2,13	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00	60,20	0,00	0,00	0,01	0,16	10,33	0,00	0,27
C6	2,08	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	57,82	0,00	0,00	0,01	0,15	10,67	0,10	0,28
E0	40,83	0,00	0,00	0,00	16,58	0,02	44,56	0,02	0,13	1,13	0,06	2,80	18,30	0,27
E1	71,87	0,01	0,00	0,01	16,42	0,01	30,16	0,02	0,01	0,41	0,04	3,75	33,79	0,05
E2	80,22	0,02	0,00	0,00	18,68	0,00	27,55	0,02	0,01	0,35	0,04	3,77	43,51	0,05
E3	76,74	0,02	0,00	0,00	17,41	0,00	26,19	0,02	0,01	0,33	0,05	3,78	47,91	0,04
E4	103,79	0,02	0,00	0,00	16,33	0,00	25,29	0,02	0,01	0,35	0,04	4,21	57,85	0,01
E5	99,06	0,01	0,00	0,01	17,81	0,00	25,77	0,02	0,02	0,32	0,05	4,31	57,05	0,01
E6	105,36	0,02	0,00	0,00	15,59	0,00	24,66	0,02	0,01	0,33	0,01	4,40	66,78	0,00

### III.III Concentracions experiment 2

#### Formigó

	Cloroform		TCE		PCE		DCE		pH
0	107292	±5365	104765	±5238	33171	±1659	114841	±5742	11,908
1	27445	±1372	34111	±1706	5434	±272	47151	±2358	12,563
2	33475	±1674	48461	±2423	9516	±476	65706	±3285	12,588
3	14200	±710	25771	±1289	4299	±215	34634	±1732	12,591
4	23267	±1163	33305	±1665	4272	±214	61698	±3085	12,615
5	21173	±1059	34479	±1724	3269	±163	75471	±3774	12,61
6	5222	±261	26105	±1305	3146	±157	40995	±2050	12,602

#### Ciment

	Cloroform		TCE		PCE		DCE		pH
0	66664	±3333	63162	±3158	32570	±1628	87270	±4364	12,482
1	57838	±2892	57939	±2897	28387	±1419	85300	±4265	12,461
2	56083	±2804	55870	±2794	23283	±1164	90512	±4526	12,491
3	39122	±1956	48327	±2416	20562	±1028	75109	±3755	12,52
4	31377	±1569	44935	±2247	16526	±826	70067	±3503	12,518
5	24796	±1240	42661	±2133	15665	±783	69555	±3478	12,491
6	14298	±715	38013	±1901	13642	±682	60003	±3000	12,488

#### Basificat

	Cloroform		TCE		PCE		DCE		pH
0	77483	±3874	64448	±3222	18978	±949	77240	±3862	11,877
1	44635	±2232	44824	±2241	11444	±572	67227	±3361	12,537
2	36348	±1817	41414	±2071	9570	±478	61627	±3081	12,528
3	29304	±1465	38004	±1900	8637	±432	55982	±2799	12,563
4	24201	±1210	36293	±1815	7808	±390	54057	±2703	12,563
5	16322	±816	32878	±1644	6838	±342	50032	±2502	12,531
6	11518	±576	31504	±1575	6043	302	52026	2601	12,522

### III.IV Concentració rases

	DATA	TCE		PCE		CT		CF	
GRAN	12/06/10	7359	±368	906	±45	678	±34	3387	±169
	06/07/10	6868	±343	1147	±57	945	±47	6405	±320
	21/07/10	7703	±385	1158	±58	876	±44	6726	±336
	03/08/10	8814	±441	1281	±64	791	±40	5822	±291
	10/08/10	9728	±486	1614	±81	854	±43	3343	±167
	23/08/10	10831	±542	1388	±69	865	±43	4112	±206
	09/09/10	10607	±530	1361	±68	763	±38	5320	±266
	06/10/10	12097	±605	1138	±57	572	±29	4149	±207
	06/11/10	11650	±582	1309	±65	534	±27	3881	±194
	25/11/10	9840	±492	1392	±70	550	±27	3688	±184
	21/01/11	11046	±552	2143	±107	568	±28	4283	±214

	DATA	TCE		PCE		CT		CF	
PETITA	12/06/10	3905	±195	595	±30	586	±29	3637	±182
	06/07/10	2746	±137	391	±20	331	±17	1467	±73
	21/07/10	1998	±100	614	±31	468	±23	2435	±122
	03/08/10	2607	±130	723	±36	436	±22	2970	±149
	10/08/10	3455	±173	701	±35	495	±25	1938	±97
	23/08/10	5197	±260	577	±29	323	±16	2055	±103
	09/09/10	2995	±150	658	±33	272	±14	1897	±95
	06/10/10	5439	±272	685	±34	286	±14	2052	±103
	06/11/10	7020	±351	786	±39	255	±13	2166	±108
	25/11/10	6781	±339	610	±31	218	±11	1860	±93
	21/01/11	2275	±114	995	±50	188	±9	1734	±87

### III.V Composició isotòpica de les rases

	DATA	δ13C TCE		δ13C PCE		δ13C CT		δ13C CF	
GRAN	12/06/10	-22,13		-18,6		-19,51		-23,76	
	06/07/10	-21,71		-17,4		-21,21		-23,44	
	21/07/10	-22,16		-18,3		-21,04		-23,47	
	03/08/10	-21,79		-18,8		-19,43		-23,53	
	10/08/10	-22,24		-18,3		-18,99		-22,58	
	23/08/10	-22,81		-18,0		-18,54		-22,17	
	09/09/10	-22,56		-18,5		-16,57		-20,89	
	06/10/10	-24,94	0,6	-22,83	2,0	-19,38	0,6	-17,63	0,8
	06/11/10	-24,45	0,6	-19,61	-	-21,15	-	-16,19	-
	25/11/10	-24,37	-	-18,36	-	-19,71	-	-17,42	-
	21/01/11	-23,24	0,2	-18,30	0,8	-17,002	-	-13,73	-

	DATA	δ13C TCE		δ13C PCE		δ13C CT		δ13C CF	
PETITA	12/06/10	-23,2		-18,5		-34,82		-31,13	
	06/07/10	-23,7		-18,5		-32,81		-26,59	
	21/07/10	-23,4		-19,1		-31,93		-26,23	
	03/08/10	-23,5		-18,4		-28,84		-24,35	
	10/08/10	-23,1		-19,2		-28,70		-23,82	
	23/08/10	-23,4		-18,4		-28,81		-22,06	
	09/09/10	-23,1		-17,4		-28,29		-20,23	
	06/10/10	-32,00	1,2	-29,67	-	-28,37	-	-15,14	-
	06/11/10	-24,92	1,1	-22,17	1,1	-26,50	-	-10,84	-
	25/11/10	-24,11	-	-18,50	-	-30,11	-	-12,00	-
	21/01/11	-24,12	-	-18,34	-	-26,00	-	-16,36	-

### III. VI Dades de camp

	Rasa Gran					Rasa petita				
Data	Profunditat	PH	Eh	Conductivitat	Temp	Profunditat	PH	Eh	Conductivitat	Temp
18/03/10										
12/06/10	39	10,96		3,51	16,7	3,21	11,47		3,25	16,8
06/07/10	34,5	11,642	-31,3	3,63	17,2	3,3	11,415	-26,7	3,31	17,7
21/07/10	31,8	11,6	-14	3,55	17	3,53	11,6	18,7	3,34	18
03/08/10	33,4	12,281	1,6	3,47	16,9	3,73	12,458	0,1	3,31	17
10/08/10	34,8	11,521	-16,2	3,42	16,6	3,8	11,727	6,1	3,32	17,4
23/08/10	33,5	11,456	9,4	3,18	17,5	3,87	11,648	-10,6	3,16	17,5
09/09/10	34,2	11,594	-73,6	3,22	16,3	3,93	11,803	-9,2	3,18	16,1
06/10/10	34,7	11,702	-93,1	3,14	16,7	4,3	11,872	-80,2	3,13	16,5
06/11/10	33,7	11,53	-27,9	3,01	19	3,89	11,77	-41,2	3,1	18,8
25/11/10	34,4	11,591	-65,7	3,04	15,9	3,98	11,718	-23,8	3,13	15,2
21/01/11	36	11,8	59,6		13,5	4	12,028	41,8		12,3

